PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 14. 15. Juli 1909. Redaktionsschluß für No. 15 am 17. Juli 1909. 10. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

J. Elster u. H. Geitel, Über den Einfluß des Polarisationszustandes des erregenden Lichtes auf die Elektronenemission an Alkalimetallflächen. S. 457.

R. W. Wood, Absorption, Fluoreszenz, magnetische Rotation und anomale Dispersion des Quecksilberdampfes. S. 466.

A. R. Colley, Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers. S. 471.

A. Byk, Über die Differentialgleichung der umkehrbaren photochemischen Reaktion. S. 480.

St. Meyer, Über das Verhalten von Kunzit unter Einwirkung von Becquerelstrahlung. S. 483.

Zusammenfassende Berichte:

H. Happel, Die Edelgase. S. 484.

Besprechungen:

E. v. Lommel, Lehrbuch der Experimentalphysik. S. 495.

C. Grimm, Die chemischen Stromquellen der Elektrizität. S. 495.

A. Kalähne, Die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Elektrizität und ihre Anwendungen. S. 495.

C. D. Chwolson, Traité de physique. I⁴. S. 495.

A. Eckardt, Die Gasmaschine. S. 496.

F. Fischer, Theoretische Grundlagen für eine Mechanik der lebenden Körper. S. 496.

Personalien. S. 496.

Gesuche. S. 496.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Einfluß des Polarisationszustandes des erregenden Lichtes auf die Elektronenemission an Alkalimetallflächen.

Von J. Elster und H. Geitel.

Vor längerer Zeit haben wir einen Versuch beschrieben, der einen Zusammenhang zwischen der Stärke des photoelektrischen Stromes und der Lage der Schwingungsebene des erregenden Lichtes zur bestrahlten Oberfläche erkennen ließ[1]). In einer kugelförmigen Vakuumzelle aus Glas ist die Kathode von einer spiegelreinen Fläche der flüssigen Kalium-Natriumlegierung gebildet, als Anode dient ein Platindraht, der Druck der im wesentlichen aus Wasserstoff bestehenden Gasfüllung liegt bei $^1/_3$ mm *Hg*. Die Zelle ist zugleich mit einem Drehspulgalvanometer (Empfindlichkeit 10^{-10} Amp.) in den Schließungskreis einer Akkumulatorenbatterie von etwa 100 Volt eingeschaltet, durch einen großen Nicol fällt ein Strahlenbündel linear polarisierten Lichtes von einer Zirkon- oder bequemer von einer 20kerzigen Nernstlampe in etwa 80 cm Abstand durch eine parallel machende Linse und eine Blende von kleinerem Querschnitte als der des Nicols auf die Alkalimetallfläche unter einem beliebigen, aber von Null wesentlich verschiedenen Einfallswinkel auf. Bei stetiger Drehung des Nicols in gleichem Sinne beobachtet man eine periodische Veränderung des photoelektrischen Stromes, dessen Maxima dann eintreten, wenn der elektrische Vektor des Lichtstrahles in der Einfallsebene schwingt (die Polarisationsebene des Lichtes steht dann zur Einfallsebene senkrecht), während die Minima bei den um 90° verschiedenen Stellungen des Nicols, also beim Zusammenfallen des magnetischen Vektors mit der Einfallsebene des Strahles, gefunden werden. Die maximale wie die minimale Stromstärke ist vom Einfallswinkel abhängig; ist dieser Null, so sind sie, wie ohne weiteres ersichtlich, einander gleich, während aber die minimale mit wachsendem Einfallswinkel andauernd abnimmt, erreicht die maximale in der Nähe eines Winkels von 60° einen Höchstwert. Ähnlich wie die flüssige Kaliumnatriumlegierung verhalten sich auch die Amalgame der Metalle Rubidium, Cäsium, Kalium, Natrium, deren Alkalimetallgehalt so bemessen ist, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur gerade noch flüssig sind. Die Verwendung flüssiger Kathoden ist deshalb geboten, weil die starren Alkalimetalle und ihre Amalgame stets eine kristallinisch rauhe Oberfläche zeigen und keine Mittel bekannt sind, diese im Vakuum in eine so vollkommene Spiegelfläche überzuführen, wie sie zu diesen Versuchen erforderlich ist und wie sie sich bei flüssigen reinen Metallen von selbst herstellt.

Die Beobachtungen lassen sich angenähert unter der Annahme zusammenfassen, daß der photoelektrische Strom proportional mit der an der bestrahlten Oberfläche absorbierten Lichtmenge zunimmt, nur ist der Proportionalitätsfaktor für die in der Einfallsebene liegende Komponente des elektrischen Vektors größer als für die dazu senkrechte zu rechnen, bei der *NaK*-Legierung ergab sich als Verhältnis der beiden Faktoren 30 : 1.

Seit der Veröffentlichung dieser Arbeit sind mehrere Tatsachen bekannt geworden, die für die Auffassung des lichtelektrischen Effekts

1) J. Elster u. H. Geitel, Sitzungsber. der Berl. Akad. der Wissenschaften **6**, 134, 1894 und 11, 209, 1895; ferner Wied. Ann. **52**, 440, 1894; **55**, 684, 1895; **61**, 445, 1897.

wesentliche Bedeutung haben. Es ist dies besonders der von Lenard geführte Nachweis der Emission negativer Elektronen als primärer Wirkung des Lichtes an der bestrahlten Fläche und die Bestimmung ihrer Geschwindigkeit durch Anlegung verzögernder Potentiale. Der photoelektrische Strom wird hiernach teils durch jene Elektronen selbst vermittelt, teils durch die von ihnen erst erregte sekundäre Elektronenstrahlung, sowie durch die von beiden bewirkte Ionisierung der Gasreste in der Zelle. Die letztere Wirkung erfordert die Anwendung beschleunigender Potentiale von mehr als 11 Volt und verschwindet im äußersten Vakuum von selbst.

Es schien uns daher wünschenswert, die Abhängigkeit des photoelektrischen Effektes von der Lage der Schwingungsebene eines linear polarisierten erregenden Strahles von neuem zu untersuchen, mit besonderer Rücksicht auf die Frage, wie die Menge und die Geschwindigkeit der ausgesandten Elektronen durch die Stellung der Schwingungsebene zur Einfallsebene bestimmt sind, ähnlich wie Lenard[1]) und Ladenburg und Markau[2]) den Einfluß der Wellenlänge bei ultravioletttem Licht studiert haben.

Nun zeigt sich, soweit unsere Erfahrungen reichen, die Abhängigkeit des photoelektrischen Vorgangs vom Polarisationszustande des Lichtes nur an Alkalimetallen und deren Legierungen im Vakuum, wenn solche von Licht aus dem sichtbaren Bereiche des Spektrums getroffen werden. Hierin liegt einerseits ein großer Vorteil, insofern als besondere Vorkehrungen zur Herstellung ultravioletten Lichtes sowie Quarzlinsen und Quarzfenster in den Vakuumzellen überflüssig werden. Andererseits bringt aber der Gebrauch der Alkalimetalle soviel Schwierigkeiten und Verwickelungen mit sich, daß es vieler Zeit und Mühe bedurft hat, ihrer auch nur teilweise Herr zu werden.

Als lichtempfindliche Fläche benutzten wir wie früher fast ausschließlich die flüssige *Na K*-Legierung, deren Bestandteile im Gewichtsverhältnis 1 : 2 in der seinerzeit beschriebenen Weise[3]) im Vakuum zusammengeschmolzen wurden. Das Verhältnis 1 : 2 ist von dem der Atomgewichte 23 : 39 nicht sehr weit entfernt. Ein genaues Einhalten der letzteren Zahlen ist deshalb illusorisch, weil die Metalle auch nach sorgfältigem mechanischen Reinigen von Oxyd und Petroleum und mehrmaligem Waschen mit Benzin beim Zusammenschmelzen stets einen beträchtlichen Rückstand lassen, da sie ja nicht anders als mit einer dicken Oxydhaut behaftet in das zu evakuierende Schmelzgefäß gebracht werden können. Die Legierung hat also von Fall zu Fall nicht genau die gleiche Zusammensetzung. Wir fanden es in Rücksicht auf die zu erzielende größere Reinheit der Oberfläche vorteilhaft, einen geringen Überschuß von Natrium (wie er auch aus dem Gewichtsverhältnis 1 : 2 hervorgeht) anzuwenden; die Legierung vermag von jeder der beiden Komponenten beträchtliche Mengen zu lösen. Um oberflächliche Verunreinigungen durch Spuren von Oxyd (vielleicht auch Hydrid) zu beseitigen, führten wir sie erst nach mehrfachem Filtrieren durch enge Trichterröhrchen im Vakuum in die eigentlichen Zellen hinein. Die Herstellung vollkommen reiner Oberflächen, auf denen die von einem Strahl elektrischen Bogenlichts getroffene Stelle außerhalb der Einfallsebene überhaupt nicht sichtbar ist, gelingt bei genügender Sorgfalt fast mit Sicherheit. Erst bei längerem Gebrauch der Zellen entstehen schwache Trübungen der Oberflächen, während zugleich das Metall an der Glaswand zu adhärieren beginnt, wahrscheinlich infolge einer chemischen Veränderung des Glases.

Viel störender, als die hierin liegende Schwierigkeit, ist eine andere, die sich darin zeigt, daß nicht nur die Alkalimetallfläche, sondern jedes andere Metall in der Zelle, insbesondere auch der Anodendraht, im gewöhnlichen Lichte photoelektrisch „empfindlich" wird, d. h. negative Elektronen aussendet. Die Erscheinung ist schon früher[1]) von uns beobachtet, sie ist eine Folge der Verdampfung und Sublimation der Alkalimetalle bei gewöhnlicher Temperatur, derzufolge sich die Anode mit einer empfindlichen Haut überzieht. Die Beschaffenheit des Materials, sofern es metallischer Natur ist, scheint dabei gleichgültig zu sein. Durch Ausglühen des (als Schleife gebogenen) Anodendrahtes mittels des elektrischen Stromes läßt sich der Anflug wohl beseitigen, aber nur auf sehr kurze Zeit, und die Zerstäubung des Drahtes beim Glühen verdirbt die reine Oberfläche des Alkalimetalls. Nach manchen ergebnislosen Bemühungen fanden wir, daß ein Kohlenfaden als Anode eine viel geringere Lichtempfindlichkeit als ein Platin-, Aluminium- oder Nickeldraht annahm und auch beim Ausglühen, solange man bei Rotglut stehen blieb, den Metallspiegel der Kathode nicht merklich verunreinigte. Zugleich empfiehlt sich die Kohle als Anodenmaterial noch dadurch, daß sie, von Elektronen getroffen, nach Lenard[2]) nur eine vergleichsweise geringe Sekundärstrahlung aussendet.

Gelang es zwar so, die Anode praktisch

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **2**, 359, 1900 und **8**, 149, 1902.
2) E. Ladenburg, Verh. der Deutschen Phys. Gesellschaft **9**, 504, 1907, auch diese Zeitschr. **8**, 590, 1907; E. Ladenburg u. K. Markau, ebenda **10**, 562, 1908, auch diese Zeitschr. **9**, 821, 1908.
3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **43**, 227, 1891.

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **43**, 236, 1891 und **57**, 31, 1896.
2) Lenard, Ann. d. Phys. **15**, 505, 1904.

nahezu unempfindlich zu machen, so waren alle unsere Bemühungen vergeblich, das gleiche für Metallzylinder, Blenden u. dgl. zu erreichen, die wir nach dem Vorgange Lenards und seiner Nachfolger zur Begrenzung der photoelektrischen Elektronenstrahlen und zur Abschirmung etwaiger Ladungen der Glaswände in die Zellen einführten. Auch die teilweise Versilberung der inneren Zellenwand erwies sich als wertlos; die Silberfläche überzog sich mit einer so empfindlichen Schicht von Alkalimetall, daß ihre Elektronenstrahlung im Lichte von derselben Größenordnung für die Flächeneinheit war, wie die der Kalium-Natriumlegierung. Erhitzung der Silberschicht von außen her durch einen elektrisch auf konstanter Temperatur gehaltenen, spiralig um die Zelle gelegten Heizdraht verminderte den störenden Effekt nur, solange die Temperatur so hoch gehalten wurde, daß die Silberschicht sich vom Glase zu lösen begann.

Eine weitere Schwierigkeit, die sich beim Zusammensetzen der Apparate mit Alkalimetallfüllung immer wieder herausstellte, liegt in dem Auftreten von Oberflächenschichten auf diesen Metallen bei Gegenwart der Dämpfe von Kittmaterialien. Es ist unmöglich, die Größe des photoelektrischen Effektes unter sonst gleichbleibenden Umständen in einer Zelle konstant zu erhalten, zu der solche Dämpfe Zutritt haben.

Sind Kittungen unvermeidlich (als Material verwandten wir Siegellack oder das sog. Picein), so sind sie stets so anzubringen, daß zwischen ihnen und der Zelle ein Raum liegt, der blankes Alkalimetall enthält. Die darüber hinstreichenden Dämpfe — natürlich ist gutes Vakuum vorausgesetzt — erfahren dann eine Zersetzung oder Absorption, die sie unschädlich macht. Auch sehr geringe Wasserdampf- oder Sauerstoffreste lassen sich so von den Zellen fernhalten. Am einfachsten bringt man ein linsengroßes Stück Natrium in das unmittelbar an die Zelle angeschmolzene Verbindungsrohr aus Glas, das den Zusammenhang mit der Pumpe vermittelt und erhitzt es unter fortwährendem Auspumpen so lange, bis die Glaswand einen Anflug von sublimiertem Natrium zeigt.

Zur Erzielung des höchstens Vakuums haben wir neben der Kühlung ausgeglühter Kokosschalenkohle durch flüssige Luft nach Dewar meistens die Soddysche Methode der Absorption der letzten Gasreste durch erhitztes Kalziummetall angewandt. Allerdings ist dabei die Beschaffenheit des Kalziums von wesentlichster Bedeutung. Wir verdanken Herrn F. Giesel in Braunschweig ein reines chlorkalziumfreies Material, das nach der Moissanschen Methode durch Reduktion von Jodkalzium mit einem großen Überschusse metallischen Natriums hergestellt ist. Aus den beim Glühen des Gemisches verbleibenden Natriumregulus wird das Kalzium in Gestalt eines kristallinischen Pulvers durch Weglösen des Natriums in absolutem Alkohol gewonnen und nach dem Trocknen in einem zugeschmolzenen Glasgefäße verwahrt. Wenige Kubikmillimeter dieses Metallpulvers werden in ein einseitig geschlossenes Quarzröhrchen von 20 cm Länge eingeführt und dieses unter Zwischenschaltung eines Rohres mit Natriumbelag, wie soeben ausgeführt, durch Kittung an die Zelle und die Pumpe angeschlossen.

Beim Erhitzen in einer Bunsenflamme gibt das Kalziumpulver im Vakuum zuerst reichliche Mengen von Wasserstoff aus, die durch Pumpen entfernt werden. Sobald sich in dem Quarzrohr ein Spiegel sublimierten Kalziums zeigt, pflegt die absorbierende Wirkung einzusetzen. Schließt man ein Geißlersches Rohr zugleich mit an die Pumpe an, so läßt sich die fortschreitende Verdünnung leicht in bekannter Weise an dem Wechsel der Entladungsform und dem Auftreten von Funken in einer parallel geschalteten Luftstrecke zwischen Metallkugeln verfolgen.

Am besten wirkt das Kalzium bei einer Temperatur, die dicht unter der sichtbaren Rotglut liegt. Höhere Erhitzung ist auch deshalb zu vermeiden, weil der Quarz in der Glühhitze für den Wasserstoff der Flammengase durchlässig zu werden beginnt. Solange das Geißlersche Rohr benutzt wird, ist die Zelle durch einen Hahn von der Verbindung mit diesem abgeschlossen, erst wenn die Wirkung des Kalziums sich sicher zeigt, wird das Rohr abgeschaltet und die vorher schon hoch evakuierte Zelle mit dem Kalziumröhrchen verbunden. Meist sind die Messungen an den Zellen erst dann vorgenommen, wenn sie nach Erreichung des höchsten Vakuums durch Abschmelzen von der Pumpe getrennt waren. Wahrscheinlich beruht die gute Wirkung des erhitzten Kalziums in unserem Falle darauf, daß die zu absorbierenden Gasreste ausschließlich aus Wasserstoff bestehen, der bei dem Zusammenschmelzen der Natrium- und Kaliumstücke im Vakuum sich in reichlicher Menge durch die Zersetzung der Hydroxyde bildet. Dieser Wasserstoff wird von dem heißen Kalzium vollständig aufgenommen, während bei der Herstellung eines Vakuums über Resten von Luft die trägen Gase, speziell das Argon, der Bindung durch das Kalzium entgehen. Auf das ausschließliche Vorhandensein von Wasserstoff in den Zellen führen wir auch die vergleichsweise weniger günstige Wirkung des Dewarschen Kühlungsverfahrens zurück, da eben dieses Gas in gekühlter Kohle keine vollständige Absorption erfährt.

Die erste Frage, zu deren Beantwortung

wir ein Material von Beobachtungen sammelten, war die nach der Abhängigkeit der Menge der von dem Alkalimetall ausgesandten Elektronen von dem Polarisationszustande des erregenden Lichtes. Zu diesem Zwecke war die Zelle entweder für sich allein oder zugleich mit einer Akkumulatorenbatterie, deren Elementenzahl bis auf 200 gebracht werden konnte und die das beschleunigende Potential für die Elektronen lieferte, an das Drehspulengalvanometer angeschlossen. Der Unterschied gegen unsere früheren Beobachtungen lag darin, daß der Gasinhalt der Zellen nicht mehr dem „Maximum der Leitfähigkeit" entsprach, sondern dem vollkommenen Vakuum möglichst nahe gebracht war. Dabei machten wir die Wahrnehmung, daß bei kleinem oder ganz fehlendem beschleunigenden Potential der am Galvanometer gemessene Strom bei gleicher Lichtstärke von Zelle zu Zelle sehr verschieden ausfiel. So gelang es uns nicht, an einer Zelle von vorzüglicher Reinheit der Metallfläche, die einen Kohlenfaden als Anode enthielt, ohne Anlegung eines Potentials bei künstlichem Lichte einen am Galvanometer meßbaren Strom zu erhalten. Nur Sonnenlicht erwies sich als ausreichend, war aber wegen der Schwierigkeit, die Strahlen in unveränderter Richtung durch den Nicol zu senden, zu genauen Messungen nicht brauchbar. Dagegen gab eine Zelle, deren Anode ein Platindraht war, schon im Lichte eines Auerbrenners ausreichende Stromstärken. Wir gedenken auf diese Unterschiede in der Empfindlichkeit der Zellen noch bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

Wir lassen nun zunächst eine mit dieser empfindlichsten Zelle gewonnene Messungsreihe folgen.

Tabelle I.

A. Polarisationsebene zur Einfallsebene senkrecht.

Angelegte Spannung in Volt	Stromintensität in Skalenteilen
0,0	10,7
1,4	24,1
40	55,2
80	72,4
120	86,2
160	93,1
200	100,0
280	112,1
400	117,3

B. Polarisationsebene zur Einfallsebene parallel.

Angelegte Spannung in Volt	Stromintensität in Skalenteilen
0,0	0,0
40	1,2
80	1,5
120	1,7
160	1,9
200	2,0
400	2,0

Man erkennt, wie mit Zunahme des angelegten Potentials die ausgesandten Elektronen immer vollständiger gegen die Anode getrieben werden, bis bei etwa 280 Volt der „Sättigungsstrom" erreicht ist. Die Unterschiede in der Stromstärke, d. h. der Elektronenzahl, sind für die beiden Stellungen der Schwingungsebene des erregenden Lichtes sehr beträchtlich. Die Zelle hat den oben bezeichneten Fehler, daß auch der Anodendraht eine gewisse Lichtempfindlichkeit zeigt. Der Einfluß des Fehlers ist dadurch möglichst klein gemacht, daß durch vorgeschaltete Blenden aus schwarzem Papier die Anode gegen Licht geschützt wurde. War dies nicht der Fall, so gab die Zelle auch bei Anlegung eines „verzögernden" Potentials, das natürlich für die von der Anode ausgehenden Elektronen ein beschleunigendes war, einen Strom im entgegengesetzten Sinne.

Es folgt nun eine Beobachtungsreihe an einer Zelle mit Kohlenfadenanode, und zwar nur für zur Einfallsebene senkrecht polarisiertes Licht.

Tabelle II.

Polarisationsebene zur Einfallsebene senkrecht.

Angelegte Spannung in Volt	Stromintensität in Skalenteilen
0	0
40	4
80	37
120	49
160	52
200	56
240	56
280	56

Das Verhalten der Zelle ist analog wie im vorigen Falle, nur ist ohne Beschleunigung der Elektronen ein meßbarer Strom nicht zu erhalten. In der zweiten Hauptlage des Nicols (Polarisationsebene zur Einfallsebene parallel) wuchs bei dieser Zelle die Stromstärke im Falle der Sättigung nicht über 7 Skalenteile hinaus.

Bei allen diesen Versuchen fiel das Licht von der in einer lichtdichten Kapsel eingeschlossenen 20kerzigen Nernstlampe auf eine Linse, passierte dann den Nicol und erzeugte das Bild des glühenden Fadens etwa an der Stelle, wo es die Alkalimetallfläche traf. Durch eine vor dem Nicol liegende Irisblende wurde ein Strahlenbündel von solchem Querschnitt abgegrenzt, daß es bei jedem Azimut des Nicols

frei hindurchging. Der Einfallswinkel betrug stets 60°.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, hängt auch im höchsten von uns erreichten Vakuum der photoelektrische Sättigungsstrom, d. h. die Anzahl der von der Flächeneinheit der Alkalimetallfläche ausgesandten Elektronen von der Stellung der Polarisationsebene des Lichtes zur Einfallsebene ab. Diese Anzahl ist ganz wesentlich (bis zu 50mal) größer, wenn die Schwingungsebene des elektrischen Vektors in der Einfallsebene liegt, als bei der um 90° verschiedenen Stellung des Nicols.

Bei unseren früheren Versuchen, in denen wir Zellen mit Wasserstoffüllung von merklichem Drucke verwandten, war die Erscheinung bei beschleunigenden Potentialen dieselbe, doch hätte man sie anders deuten können. Es lag die Möglichkeit vor, daß die Elektronenzahl dieselbe blieb, daß aber ihr Ionisierungsvermögen gegenüber der Gasfüllung, d. h. ihre Geschwindigkeit, außer von dem angelegten Potentiale auch von der Schwingungsrichtung des Lichtes abhing. Die Annahme einer Konstanz der Elektronenzahl erscheint jetzt als ausgeschlossen. Immerhin war es sicherlich von Interesse, auch die Frage nach einem etwaigen Zusammenhange zwischen der Elektronengeschwindigkeit und dem Azimut der Lichtschwingungen aufzunehmen.

Man bestimmt diese Geschwindigkeit mit Hilfe des verzögernden positiven Potentials P, das man an die belichtete Fläche anlegen muß, um zu bewirken, daß alle Elektronen wieder zu ihr zurückkehren; es ist dasselbe, zu dem die Fläche sich aufladet, wenn man sie isoliert im Vakuum dem Lichte aussetzt, während die gegenüberstehende Platin- oder Kohleelektrode zur Erde abgeleitet ist. Aus der Größe dieses Potentials folgt die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen als $v = \sqrt{2P \cdot \frac{\varepsilon}{\mu}}$ [1].

Die positive Aufladung der Alkalimetallflächen im Lichte ist an sich leicht nachzuweisen und zu messen; schwierig dagegen ist die Ausschließung der zum Teil beträchtlichen Fehlerquellen. Vor allem ist, um die Beobachtungsdauer abzukürzen und dadurch die einzelnen Messungen unter sich gut vergleichbar zu machen, ein Elektrometer von sehr kleiner Kapazität erforderlich, das noch Zehntel Volt sicher abzulesen erlaubt. Wir haben unter der sehr wertvollen Mitwirkung der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig ein Instrument vom Typus des Behrens-Hankelschen konstruiert; das Goldblättchen ist durch einen metallisch bestäubten, sehr feinen Quarzfaden ersetzt, dessen freies Ende mittels eines Spinnwebfadens so weit gehalten wird, daß der Apparat transportabel ist. Die Ablesung erfolgt mittels eines Mikroskops mit Okularskala. Die Beschreibung des Elektrometers, das sich auch für andere Zwecke als den hier vorliegenden eignen dürfte, wird für sich gesondert gegeben werden.

Ferner ist für sehr gute Isolation aller Teile des Apparates zu sorgen. Ist diese nämlich mangelhaft, so wird die beobachtete Aufladung nicht nur von der Geschwindigkeit der ausgesandten Elektronen, sondern auch von ihrer Menge abhängig, indem die weniger gut isolierenden Träger des sich ladenden Systems als Nebenschluß wirken. Soweit man Bernstein als Isolator und Natrium als Trockenmittel anwenden kann, bietet die Herstellung einer guten Isolation keine Schwierigkeit, dagegen sind die Glaswände der Zellen selbst nicht leicht in den erforderlichen Zustand zu versetzen. Umkleidung der Einschmelzstellen der Elektroden mit Picein oder Schellackfirnis reichte bei trockner Luft meist aus. Man überzeugt sich von dem guten Zustande der Isolation dadurch, daß man die Aufladung der Alkalimetallfläche am Elektrometer mißt, während man die Intensität des erregenden Lichts durch die jetzt vor der Linse eingeschaltete Irisblende mehr und mehr abschwächt. Die Höhe der Aufladung darf bei Schwächung des Lichts bis zu den äußersten, bei den Messungen vorkommenden Beträgen nicht abnehmen, nur die Zeit, in der die Endladung erreicht wird, wächst mit abnehmender Lichtstärke. Natürlich mußten diese Versuche im verfinsterten Raume vorgenommen werden, auch die zur Beleuchtung der Elektrometerskala dienende Lampe war mit lichtdichter Hülle umgeben.

Bei diesen Kontrollversuchen machten wir noch eine Beobachtung, die wir hier einfügen möchten. Verbindet man statt der Alkalimetallfläche die Anode mit dem Elektrometer, indem man die erstere zur Erde ableitet, so ladet sich dieses, wie zu erwarten, durch den Anprall der negativen Elektronen an die Anode bei Belichtung der empfindlichen Metallfläche negativ auf. Gibt man ihm nun im Dunkeln ein weit höheres negatives Potential, als es die Anode von selbst im Lichte annimmt, und läßt dann erst Licht auf die Zelle fallen, so sinkt das Potential allmählich auf den kleineren Betrag herab, den die Anode vorher im Lichte gezeigt hatte. Gewiß kann man die Erscheinung dahin deuten, daß die Anode (auch wenn sie aus Kohle bestand und frisch ausgeglüht war) immer noch einen gewissen Betrag von Lichtempfindlichkeit besaß und daher ihren Überschuß negativer Elektronen im Lichte abgab, doch wäre auch zu

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **2**, 374, 1900.

erwägen, ob nicht die Spuren von Alkalimetalldampf in der Zelle unter der Einwirkung des Lichts negative Elektronen abspalten und daher positive Restladungen annehmen können. Der innere Raum der Zelle würde demnach im Lichte selbst eine gewisse Leitfähigkeit annehmen können, also als eine Art Nebenschluß in dem oben gebrauchten Sinne aufzufassen sein. Wir möchten diese Frage einer besonderen Untersuchung für wert halten. Als ein Analogon kann man die Ionisierung der Luft und anderer Gase durch Licht von sehr kleiner Wellenlänge heranziehen[1]).

Schließlich machte sich auch bei diesen Beobachtungen in der störendsten Weise die Sublimation des Alkalimetalls an allen leitenden Flächen innerhalb der Zellen bemerkbar. Waren jene Flächen sehr ausgedehnt, wie z. B. der Silberbelag in der oben erwähnten Zelle, so fiel die Aufladung der Kalium-Natriumfläche sogar negativ aus, indem die Anzahl der von der empfindlich gewordenen Silberschicht ihr zugestrahlten negativen Elektronen größer wurde, als die der von ihr selbst ausgesandten. Es erwies sich als unmöglich, die Silberschicht so vor Licht zu schützen, daß diese Störung wegfiel, besonders schädlich als Quellen zerstreuten Lichts zeigten sich die beiden Stellen der Glaswand der Zelle, an denen der Lichtstrahl ein- und nach der Reflexion an der Kalium-Natriumfläche wieder austrat. Wir halten deshalb die Messungen der Aufladung für die zuverlässigsten, die an den Zellen mit Kohlenfadenelektrode unmittelbar nach dem Ausglühen des letzteren und unter Erhitzung von Kalzium in dem Nebenrohre erhalten sind.

Daß unter den geschilderten Verhältnissen es auch bei diesen Versuchen nicht möglich war, die Glaswände der Zellen innen mit abgeleiteten Drahtnetzen und anderen Schutzmitteln gegen elektrostatische Einflüsse in wirksamer Weise zu bedecken, liegt auf der Hand.

Um ein Urteil darüber zu gewinnen, wieweit eine Elektrisierung des Glases bei der an der Kalium-Natriumfläche beobachteten Aufladung sich bemerkbar machen würde, haben wir Zellen viele Stunden im Dunkeln stehen lassen, so daß anzunehmen war, daß etwaige Oberflächenladungen des Glases verschwunden wären. Ließen wir nun Licht darauf fallen, so war die Ladung der Kalium-Natriumfläche innerhalb der ersten Sekunden nicht merklich von derjenigen verschieden, die nach langer Belichtung der Zelle beobachtet wurde. Durch Bewegung des flüssigen Inhalts in der Zelle ließen sich vorübergehend beträchtliche Ladungen (durch Reibung) an den Glaswänden hervorrufen, die anfangs den Elektrometerfaden über die Skala hinauswarfen. Sie verschwanden aber im Lichte schon nach einigen Minuten.

Diese Angaben sollen nicht etwa die Behauptung rechtfertigen, daß störende Einflüsse der Glaswände überhaupt nicht vorhanden gewesen seien. Da wir eben nicht sicher sind, diese völlig ausgeschlossen zu haben, so wollen wir unseren Resultaten nicht die Bedeutung absoluter Messungen zuschreiben, dagegen glauben wir, daß die beobachteten Unterschiede in den Aufladungen wohl zu verbürgen sind.

Die Anordnung der Lichtquelle, des Nicols und der Zelle war bei diesen Versuchen über die Aufladung der bestrahlten Fläche im wesentlichen dieselbe, wie bei den oben geschilderten galvanometrischen Messungen des photoelektrischen Stromes, nur war jetzt der Platindraht oder Kohlenfaden der Zelle zur Erde abgeleitet, während die Alkalimetallfläche mit dem Elektrometer durch einen kurzen, axial durch einen geerdeten Metallzylinder gespannten Draht leitend verbunden blieb.

Da die Aufladung der Fläche von der Lichtintensität unabhängig ist, so konnte als Lichtquelle trotz ihrer Inkonstanz auch eine elektrische Bogenlampe, eingeschlossen in einen Projektionsapparat, benutzt werden. Nur war darauf zu achten, daß nicht infolge der mangelnden Achromasie des Linsensystems starke Differenzen in der Farbe des Lichts sich einstellten, da ja blaues oder violettes Licht eine größere Elektronengeschwindigkeit (also auch Aufladung) bewirkt wie gelbes[1]).

Indem nun der Lichtstrahl in unveränderter Lage den Nicol passierte und die Alkalimetallfläche unterhalb der geerdeten Elektrode der Zelle traf, konnte die Aufladung für die beiden Hauptlagen der Polarisationsebene gemessen werden.

Wir begannen mit Vorversuchen an denjenigen Zellen, die wir von unseren früheren Arbeiten her noch vorrätig hatten und bei denen, wie bemerkt, ein Gasdruck von solchem Betrage innegehalten war, daß der photoelektrische Strom möglichst groß wurde. Es stellte sich dabei unzweifelhaft ein Zusammenhang zwischen der Schwingungsrichtung des Lichts und der Größe der Aufladung heraus. Dieselbe erreichte, gerade wie der photoelektrische Strom, ein Maximum, wenn die Polarisationsebene des Lichts zur Einfallsebene senkrecht stand, der elektrische Vektor also in die Einfallsebene fiel. Am geringsten war sie wiederum bei der um 90^0 verschiedenen Stellung. Allerdings waren die Unterschiede weit weniger

1) Wenn diese hier geäußerte Vermutung sich bestätigt, so wäre die Wirkung der photoelektrischen Zellen nicht im strengsten Sinne unipolar, wie es frühere Untersuchungen von uns zu zeigen schienen.

1) E. Ladenburg, l. c.

beträchtlich, als bei dem photoelektrischen Strome, das Verhältnis der Aufladungen ging nicht über 2:1, das hieraus berechnete der Elektronengeschwindigkeiten (die Quadratwurzel dieses Quotienten) also nicht über 1,4:1 hinaus.

Dies der Einheit nahekommende Ergebnis für das Verhältnis der Elektronengeschwindigkeiten in den beiden Hauptlagen der Polarisationsebene des erregenden Lichts legte nach dem im vorigen Bemerkten den Verdacht nahe, daß wir es überhaupt noch nicht mit der reinen Geschwindigkeit zu tun hatten, daß vielmehr die Verschiedenheit der in beiden Fällen ausgestrahlten Elektronenmenge noch einen wesentlichen Einfluß, infolge der Existenz irgendeines Nebenschlusses, vielleicht auch durch den Gasinhalt der Zelle in der oben angedeuteten Weise, ausgeübt hatte. Auch die bloße Gegenwart von Gasresten in der Zelle konnte, wie auch Ladenburg und Markau bemerkt haben[1]), durch Herabsetzung der Reichweite der Elektronenstrahlung die Aufladung verkleinert haben. In der Tat zeigte sich an einer Zelle mit ausglühbarer Kohleelektrode, die wir mit Hilfe von Kalzium bis zur äußersten erreichbaren Größe evakuierten, ein der Einheit noch weit mehr genähertes Verhältnis der Aufladungen. Die geringste Verschlechterung des Vakuums bewirkte sofort, daß die Aufladung kleiner ausfiel.

Die Unterschiede waren für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht verhältnismäßig geringer als in der zweiten Hauptlage, so daß der Quotient der beiden Ablesungen sich vergrößerte. Wir geben eine hierauf bezügliche Messungsreihe wieder.

Tabelle III.

Aufladung der *NaK*-Fläche im Lichte.
(1 Skt. = 0,038 Volt.)

Polarisationsebene zur Einfallsebene senkrecht	Polarisationsebene zur Einfallsebene parallel	Verhältnis	Bemerkungen
25,0 Skt.	20,0 Skt.	1,25	
21,0	15,0	1,4	Etwas *H* durch Glühen des Quarzrohres eingelassen.
24,0	21,0	1,14	Kalzium erhitzt und abkühlen lassen.

Da das Verhältnis der Aufladungen auf 24:21 = 1,14 heruntergeht, das der Geschwindigkeiten also zwischen 1,0 und 1,1 liegen würde, so glauben wir zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daß im absoluten Vakuum das von der Alkalimetallfläche angenommene Potential, also auch die Geschwindigkeit der ausgestrahlten Elektronen, vom Polarisationszustande des erregenden Lichts unabhängig wird. Den absoluten Wert der gefundenen Aufladung (0,8—0,9 Volt), entsprechend etwa einer Geschwindigkeit von $5 \cdot 10^7$ cm/sec, halten wir aus den oben angeführten Gründen nicht für hinreichend sicher.

Nun waren leider die experimentellen Schwierigkeiten schon bei der Gewinnung dieses Ergebnisses so groß, daß wir darauf verzichten mußten, die Messungen statt mit weißem Licht mit homogenem von bekannter Wellenlänge durchzuführen. Die Folge davon ist, daß die Elektronengeschwindigkeit keine einheitliche war, ja selbst bei homogenem Lichte hat man es mit einem gewissen Bereiche von Geschwindigkeiten zu tun, und die Aufladung wird im wesentlichen durch die größten unter ihnen bestimmt sein.

Hiernach würden zwar die schnellsten der vom einfallenden Licht in Freiheit gesetzten Elektronen dieselbe Geschwindigkeit haben, gleichgültig ob das Licht senkrecht zur Einfallsebene oder in ihr polarisiert ist, da aber im ersten Fall die gesamte Menge aller Elektronen ganz bedeutend größer ist als im zweiten, so wäre noch zu untersuchen, ob auch die Geschwindigkeitsverteilung in beiden Fällen die gleiche ist.

Diese Frage ist zu entscheiden durch die Anwendung eines schwachen magnetischen Feldes: Ist in einem der beiden Fälle die Menge der langsameren Elektronen im Verhältnis zur Gesamtzahl größer als in dem anderen, so wird das magnetische Feld bei passend gewählter Stärke diese allein zur bestrahlten Fläche zurückführen, während die schnelleren gerade noch die gegenüberstehende Anode treffen können. Je größer der Prozentsatz an weichen Strahlen ist, desto größer wird verhältnismäßig die Schwächung sein, die der photoelektrische Strom durch das Magnetfeld erfährt.

Man erkennt, daß diese Versuche wieder galvanometrisch durch Messung des Sättigungsstromes bei konstanter Lichtstärke ausgeführt werden mußten. Die einzige für diesen Zweck genügend empfindliche Zelle war die zu der Messungsreihe, Tabelle I, benutzte mit Platinanode.

Nun ist aber der photoelektrische Sättigungsstrom für die beiden Hauptlagen des Nicols von sehr verschiedener Stärke. Man kann ihm aber, wie leicht ersichtlich, durch Änderung der Intensität des einfallenden Lichts gleich machen. Dies geschieht durch die schon mehrfach erwähnte, in den Gang der Strahlen ein-

1) E. Ladenburg u. K. Markau, l. c., S. 573.

geschaltete Irisblende. Man stellt diese so eng ein, daß für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht der photoelektrische Strom nicht groß, aber doch bequem meßbar ist. Dreht man nun den Nicol um 90°, so geht die Stromstärke auf wenige Skalenteile zurück. Durch starke Vergrößerung der Blendenöffnung bringt man sie dann auf den früheren Wert zurück, so daß jetzt auch bei dieser Lage der Polarisationsebene dieselbe Anzahl von Elektronen ausgestrahlt wird wie vorher. Nun kann man ein magnetisches Feld einwirken lassen, indem man zwei parallele, zur lichtempfindlichen Fläche senkrechte Drahtrollen von entgegengesetzten Seiten her möglichst nahe an die Zelle heranführt und einen schwachen Strom hindurchsendet. Wir benutzten zwei Rollen von 240 bzw. 220 Windungen und 6,3 cm mittlerem Radius, ein Strom von 0,029 Ampere, entsprechend einer Feldstärke von etwa 1,3 c. g. s., bewirkte schon einen deutlichen Rückgang des am Galvanometer gemessenen photoelektrischen Stromes. Diese Verminderung der Stromstärke durch das magnetische Feld ließ sich für beide Hauptlagen der Polarisationsebene des Lichts zur Einfallsebene messen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle IV.

Intensität des photoelektrischen Stromes in Skalenteilen.

	Polarisationsebene senkrecht zur Einfallsebene	Abnahme	Polarisationsebene parallel der Einfallsebene	Abnahme
a) Ohne Magnetfeld	100,0		100,0	
Mit Magnetfeld	62,5	$\delta = 37{,}5\%$	85,5	$\delta = 14{,}5\%$
b) Ohne Magnetfeld	100,0		100,0	
Mit Magnetfeld	51.6	$\delta = 48{,}4\%$	79.5	$\delta = 20{,}5\%$

(Die Stromintensität war durch die Blende so reguliert, daß sie ohne Magnetfeld 30 Skt. betrug. In der Tabelle ist sie auf 100 Skt. reduziert gegeben.)

Man entnimmt aus der Tabelle, daß bei senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht die Einwirkung des Magnetfeldes verhältnismäßig stärker als bei in der Einfallsebene polarisiertem ist. Während also die Maximalgeschwindigkeiten der lichtelektrischen Elektronen in beiden Fällen gleich sind, ist unter der größeren Menge der im ersten Falle erzeugten ein größerer Prozentsatz langsamer Elektronen enthalten [1]).

Es würde ohne Zweifel von Interesse sein, die vorliegende Untersuchung noch nach einer Richtung hin zu ergänzen, obgleich das Ergebnis mit großer Wahrscheinlichkeit vorausgesehen werden kann. Bei allen Versuchen war der Einfallswinkel zu 60° gewählt, man könnte auch hier noch eine Veränderlichkeit einführen. Früher hatten wir, wie eingangs bemerkt ist, an Zellen mit merklichem Gasinhalt die Beobachtung gemacht, daß die Intensität des photoelektrischen Stroms bei variablem Einfallswinkel und beliebiger Stellung der Polarisationsebene des Lichts angenähert den von der Alkalimetallfläche absorbierten Lichtmengen proportional war. Nur zeigte sich das zur Einfallsebene senkrecht polarisierte Licht bei gleichen absorbierten Mengen etwa 30mal so wirksam als das zu ihr parallel polarisierte.

Wie wir in dieser Untersuchung gefunden haben, bleibt das Verhalten des photoelektrischen Stroms im höchsten Vakuum, soweit wir es prüften, im wesentlichen dasselbe wie bei Gegenwart von Gasresten. Man wird daher mit größter Wahrscheinlichkeit den Satz aufstellen können, daß auch die durch das Licht ausgelöste Zahl negativer Elektronen immer der absorbierten Lichtmenge proportional und daß wiederum der Proportionalitätsfaktor für zur Einfallsebene senkrecht polarisiertes Licht der bei weitem überwiegende sein wird. Demnach ist es nicht allein die absorbierte Lichtenergie, von der die Zahl der ausgelösten Elektronen abhängt, sondern auch die Richtung des elektrischen Vektors im Lichtstrahle zu der bestrahlten Oberfläche. Hat dieser eine zur Oberfläche senkrechte Komponente, so wirft er anscheinend mehr negative Elektronen heraus bei gleicher Energieaufnahme durch die Fläche, als wenn eine solche Komponente fehlt, d. h. die elektrischen Schwingungen parallel zur Oberfläche erfolgen. Dies Ergebnis besticht durch eine gewisse Anschaulichkeit und kann zu der Annahme verführen, als sei der lichtelektrische Vorgang nun „erklärt". Bedenkt man indessen, daß es die Menge und nicht die Geschwindigkeit der Elektronen ist, die ein Maximum erreicht, wenn die elektrischen Schwingungen im Lichtstrahl eine zur Oberfläche senkrechte Kraftkomponente haben, so wird diese Anschaulichkeit doch wieder hinfällig.

1) Die oben erwähnte Beobachtung, nach der eine Verschlechterung des Vakuums bei senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht die Aufladung der Alkalimetallfläche verhältnismäßig weniger herabsetzt als bei parallel polarisiertem, könnte so gedeutet werden, daß die im ersten Falle ausgesandten Elektronen zum Teil eine größere Reichweite (also auch Geschwindigkeit) hätten, wie im zweiten. Wir möchten aber den zuletzt beschriebenen Messungen im magnetischen Felde, bei denen der Einfluß der verschiedenen Menge der Elektronen durch Veränderung der Lichtintensität ausgeschaltet war, die größere Zuverlässigkeit beimessen, bevor nicht noch weitere Erfahrungen vorliegen.

Führt man dagegen noch eine Hilfsannahme ein, so läßt sich wenigstens eine gewisse Übereinstimmung zwischen dem Ergebnisse des Versuchs und unserer Vorstellung von dem Vorgange erzielen. Diese Annahme besteht darin, daß das senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Licht eine merklich größere Schichtdicke von der Oberfläche des Alkalimetalls an durchsetze, bis seine Intensität auf einen bestimmten Bruchteil der anfänglichen sinkt, als das parallel polarisierte. Kürzer ausgedrückt, das erstere dringt tiefer in das Metall ein als das letztere. Die unter Absorption eines Teiles der Lichtenergie ausgelösten Elektronen stammen dann im ersteren Falle teilweise aus tieferen Schichten als die im zweiten durch das parallel polarisierte Licht in Freiheit gesetzten, sie sind größer an Zahl, haben aber zugleich zu einem höheren Prozentsatz einen Teil ihrer kinetischen Energie bei dem Durchdringen einer relativen dicken Oberflächenschicht eingebüßt. Mit dieser Vorstellung steht auch das letzte der Versuchsergebnisse im Einklang.

Wie schon von Lenard[1]) hervorgehoben ist, darf man in der Tat nicht erwarten, daß die photoelektrischen Elektronen in ihrer Anfangsgeschwindigkeit durch die elektrischen Kräfte im Lichtstrahl beeinflußt werden. Es handelt sich vielmehr, wie bei den radioaktiven Vorgängen, auch bei der photoelektrischen Ausstoßung eines negativen Elektrons aus dem Atomverbande um einen explosionsartigen Prozeß, zu dem in beiden Fällen die erforderliche Energie schon in dem Atom ihren Sitz hatte, im letzteren erfolgt nur die Auslösung des Prozesses durch Aufnahme eines Bruchteils der Lichtenergie.

Eine gewisse Schwierigkeit bei dieser Auffassung bietet nun aber die anscheinend genaue Proportionalität zwischen der Menge der in Freiheit gesetzten Elektronen und der Intensität des erregenden Lichts. Von J. J. Thomson[2]) ist, um diese Beziehung verständlich zu machen, der Gedanke geäußert, daß die Lichtenergie räumlich nicht stetig verteilt durch den Querschnitt eines Strahlenbündels ströme, sondern auf voneinander getrennte Linien, die schwingenden elektrischen Kraftlinien, angewiesen sei.

Die Verschiedenheit der Lichtintensität wird bei dieser Vorstellung nicht sowohl dadurch bewirkt, daß längs einer jeden solchen Kraftlinie ein größerer oder kleinerer Energiebetrag übermittelt wird, sondern beruht auf Unterschieden in der Zahl dieser Kraftlinien, bezogen auf die Einheit des Querschnitts des Strahles. Denkt man sich nun, daß überall dort, wo eine schwingende Kraftlinie die photoelektrisch empfindliche Oberfläche trifft, immer ein und dieselbe Anzahl von Elektronen (bei gleicher Schwingungsperiode des Lichts) ausgelöst wird, so ergibt sich die Proportionalität zwischen der Intensität des erregenden Lichts und der gesamten ausgestrahlten Elektronenmenge von selbst. Da nun aber die in einem Strahlenbündel vorhandenen schwingenden Kraftlinien ihrer Zahl nach unabhängig von dem Polarisationszustande des Lichts, d. h. der Stellung ihrer Schwingungsebenen im Raume, sein müssen, so wäre zunächst zu erwarten, daß bei Drehung der Schwingungsebene des Lichts die Zahl der an der lichtempfindlichen Fläche ausgelösten Elektronen konstant bleiben müsse. Dem widerspricht aber das Versuchsergebnis. Es bleibt demnach, wenn man an der Vorstellung jener räumlichen Diskontinuität in einem Lichtstrahlenbündel festhalten will, nichts übrig, als noch eine weitere Annahme einzuführen. Dazu würde sich auch hier die größere Tiefe des Eindringens im Falle des senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichts eignen. Ein derart polarisiertes Strahlenbündel müßte seine schwingenden Kraftlinien sämtlich oder teilweise tiefer in die lichtempfindliche Schicht hineinsenken, also Elektronen aus einer dickeren Schicht hervorholen, als es ein parallel zur Einfallsebene polarisiertes vermag.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich in folgende Sätze kurz zusammenfassen:

1. Senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht löst aus einer Alkalimetallfläche mehr negative Elektronen aus als parallel zu ihr polarisiertes.

2. Die maximalen Geschwindigkeiten der Elektronen sind in beiden Lagen der Polarisationsebene des erregenden Lichts unter sich etwa gleich.

3. Die Zahl der Elektronen von einer unter der maximalen liegenden Geschwindigkeit ist, auf gleiche Gesamtzahl bezogen, größer, wenn das erregende Licht zur Einfallsebene senkrecht polarisiert ist, als bei zu ihr paralleler Lage der Polarisationsebene.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, indem wir mit dem Ausdruck des Dankes bemerken, daß die vorliegende Untersuchung aus Mitteln ausgeführt ist, die uns die Jagorstiftung in Berlin überwiesen hat.

Wolfenbüttel, im Juni 1909.

(Eingegangen 28. Juni 1909.)

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 170, 1902.
2) J. J. Thomson, Manchester University Lectures Nr. 8, S. 17, 1908. Auch diese Zeitschr. **9**, 548, 1908.

Absorption, Fluoreszenz, magnetische Rotation und anomale Dispersion des Quecksilberdampfes.

Von R. W. Wood.

Bald nachdem Hartley die Beobachtung gemacht hatte, daß Quecksilberdampf Fluoreszenz zeigte, wenn er mit dem Lichte des elektrischen Funkens erregt wurde, nahm ich eine sorgfältige Untersuchung der optischen Eigenschaften des Dampfes in Angriff. Ich hoffte, dabei analoge Erscheinungen zu finden, wie ich sie am Natriumdampf beobachtet hatte. Wenn der Dampf auch in mancher Beziehung meinen Erwartungen nicht entsprochen hat, so habe ich doch eine Reihe sehr interessanter Beobachtungen gemacht, die teilweise ganz neu zu sein scheinen.

Ich habe bereits die merkwürdige Absorptionsbande bei der Wellenlänge 2536 Å.-E. beschrieben, vielleicht die unsymmetrischste Bande, die je beobachtet wurde; ich habe ferner die Veränderungen beschrieben, die das Aussehen dieser Bande infolge von Beimengung irgendeines chemisch inerten Gases erfährt[1]).

In der vorliegenden Arbeit werde ich kurz die Ergebnisse zusammenfassen, die ich in der eben erwähnten Mitteilung veröffentlicht habe. Sie stehen nämlich in gewissem Zusammenhange mit den übrigen Beobachtungen. Das Studium des Dampfes bot große Schwierigkeiten, weil alle interessanten Erscheinungen im Ultraviolett vor sich gehen und nur mit Hilfe der Photographie wahrgenommen werden können.

Ich habe die Arbeit von Zeit zu Zeit unterbrochen und sie dann wieder aufgenommen, so oft mir neue Methoden zum Angriff des Problems einfielen. Schließlich ist es mir gelungen, eine befriedigende Apparatur für das Studium der anomalen Dispersion des Dampfes zu ersinnen. Ein solches Studium ist höchst wünschenswert, weil dieser Dampf, im Gegensatz zum Natriumdampf, das Quarzgefäß, in dem er enthalten ist, nicht angreift. Somit ist man in der Lage, mit Prismen von bekanntem Winkel und mit Dampf von bekannter und gleichförmiger Dichte zu arbeiten.

Beim Arbeiten mit Prismen wird man eines Kittes bedürfen, der dem Dampfe zu widerstehen und eine Temperatur von etwa 300° auszuhalten vermag. Ich setze einige Hoffnung auf ein Gemisch von geschmolzenen Silberhaloiden und stelle zurzeit Versuche nach dieser Richtung hin an.

Eine quantitative Bestimmung der Dispersion würde wegen der Asymmetrie der Absorptionsbande sehr großes Interesse bieten.

Figur 1[2]) zeigt das Absorptionsspektrum des Dampfes. Ein kleiner Quecksilbertropfen wurde in einen Quarzkolben von 3 cm Durchmesser gebracht und dieser dann gründlich entluftet und zugeschmolzen. Die Spektrogramme wurden nacheinander unter allmählicher Erhöhung der Temperatur des Kolbens aufgenommen. Es finden sich drei verschiedene Absorptionsbanden, die alle im ultravioletten Spektralgebiet liegen. Die eine Bande bei der Wellenlänge 2536 Å.-E. erscheint zuerst als ein Paar feiner Linien, die in ihrem Aussehen den *D*-Linien nicht unähnlich sehen; die eine von diesen ($\lambda = 2539{,}4$ Å.-E.) ist verhältnismäßig viel schwächer als die andere ($\lambda = 2536{,}7$ Å.-E.). Mit zunehmender Dichte des Dampfes verschmelzen die beiden Linien miteinander zu einer einzigen Bande, die sich dann in bemerkenswerter Weise nach der Seite der größeren Wellenlängen hin verbreitert, während ihre Begrenzung auf der anderen Seite in nahezu fester Lage verbleibt. Außer der Absorptionsbande bei der Wellenlänge 2536 Å.-E. ist eine Gruppe schmaler Banden gleich oberhalb der drei weiter unten im Ultraviolett liegenden hellen Kadmiumlinien vorhanden. Diese Banden treten erst auf, wenn der Dampf eine beträchtliche Dicke erreicht hat; sie bilden eine Serie, deren Haupt nach dem sichtbaren Spektrum hin gerichtet ist. Die einzelnen Banden, welche diese Gruppe ausmachen, nehmen mit abnehmender Wellenlänge an Intensität ab und liegen enger zusammen, ähnlich einer Balmerschen Serie in ganz kleinem Maßstabe. Die Wellenlängen der vier Banden, welche diese Gruppe ausmachen, sind 2346,1, 2339,4, 2334,4 und 2331,2 Å.-E. Sie sind in den Figuren 1 und 2 zu sehen. Sie sind so dicht miteinander verschmolzen, daß es zweifelhaft ist, ob sie in der Wiedergabe getrennt zu sehen sein werden. Ferner ist noch eine allgemeine Absorption weiter im Ultraviolett vorhanden, durch welche zunächst die letzte Kadmiumlinie, dann nach und nach die übrigen ausgelöscht werden. Die scheinbare Absorptionsbande ganz rechts in Figur 1 ist nur das Gebiet geringster Empfindlichkeit der orthochromatischen Platte im blaugrünen Spektralgebiet.

Wenn der Kolben Luft oder sonst irgendein anderes chemisch inertes Gas auf Atmosphärendruck enthält, so verbreitert sich die Bande bei 2536 Å.-E. zunächst symmetrisch, bis sie eine Breite von 8 Ångström-Einheiten erreicht. Danach verursacht eine weitere Steigerung der Dichte des Quecksilberdampfes eine Verbreiterung nur nach einer Richtung hin, ganz wie im Vakuum.

Wenn man das Quecksilber nicht in einen mit Luft gefüllten Kolben einschmilzt, sondern es in ein Quarzfläschchen mit langem Hals

1) R. W. Wood, Astrophys. Journ. 1907.

2) Die Figuren sind auf Tafel V abgedruckt.

einfüllt und die Flamme unter dem Fläschchen allmählich höher stellt, so erhält man eine merkwürdige Reihe von Spektrogrammen (vgl. Figur 3). Die Bande wird breiter und scheint dann ohne weitere Zunahme ihrer Breite nach größeren Wellenlängen hin zu wandern. Diese scheinbare Wanderung beruht auf der Austreibung der Luft durch das siedende Quecksilber; dabei zieht sich die Bande auf der einen Seite schneller zusammen, als sie sich auf der anderen ausdehnt.

Dieser Einfluß der Luft, der sich in einer Veränderung des Aussehens und in manchen Fällen auch der scheinbaren Lage der Absorptionsbande äußert, kann nicht auf chemische Wirkung zurückgeführt werden. Der gleiche Einfluß zeigte sich nämlich bei Wasserstoff, Stickstoff und Helium. Wir werden bald sehen, daß der Dampf seine Fluoreszenzfähigkeit verliert, wenn er mit einem anderen Gase gemischt wird.

Bei eingehenderer Untersuchung des Einflusses von Luft auf die Bande 2536 Å.-E. stellte es sich heraus, daß dieser Einfluß ein wenig komplizierterer Natur war, als ich anfänglich angenommen hatte. Im Vakuum erfolgt die Verbreiterung fast ganz und gar in der Richtung nach größeren Wellenlängen hin. Bei Anwesenheit von Luft tritt eine verwaschene Bande an der kurzwelligen Seite der Linie auf, und wenn die Expositionsdauer und die Dichte des Dampfes gerade richtig sind, so sind die Bande und die Linie durch einen schmalen Streifen voneinander getrennt, der ein wenig heller ist als die Bande. Die Gestalt der Absorptionskurve in diesen beiden Fällen ist in Fig. 4 angegeben.

In Figur 5 ist eine Photographie wiedergegeben, auf der die kurzen Wellenlängen links liegen. Es läßt sich schwer eine Vergrößerung erzielen, welche das hellere Gebiet zwischen der Linie und der Bande zeigt, obschon sich dieses Gebiet am Negativ unschwer erkennen läßt. Das Aussehen der Bande läßt darauf schließen, daß Quecksilber + Luft eine Art Molekularaggregat liefert, welches eine Verbreiterung der Linie 2536 Å.-E. und eine Verschiebung dieser Linie nach der Seite der kürzeren Wellenlängen hin zur Folge hat. Die verschobene und verbreiterte Bande und die schmalere Bande bei 2536 Å.-E. schienen nicht zusammenzuhängen, und ich kam auf den Gedanken, daß es vielleicht möglich wäre, die verbreiterte Bande für sich allein zu erhalten. Es schien, als hätten wir es vielleicht mit einem Molekularaggregat zu tun, das mit freien Quecksilbermolekülen untermischt wäre. In solchem Falle könnte es möglich sein, die Wirkung des Aggregats für sich allein zu erhalten, wenn man eine sehr lange Luftsäule verwenden würde, die nur sehr wenig Quecksilberdampf enthielte. Demgemäß richtete ich ein drei Meter langes Stahlrohr her, daß 20 kleine Porzellanschiffchen mit je einigen Tropfen Quecksilber enthielt und an beiden Enden mit Quarzfenstern verschlossen war. Das Aussehen der beiden Banden war indessen das gleiche wie zuvor. Das Rohr wurde von einem zweiten Rohr umgeben und dieses durch eine Reihe ganz kleiner Flammen erhitzt. Diese kleinen Flammen erhielt ich in der Weise, daß ich in ein langes Stück Gasrohr in Abständen ganz feine Löcher bohrte. Ich machte nun die überaus interessante Beobachtung, daß die Linie 2536 Å.-E. in der Photographie des Absorptionspektrums selbst dann ganz deutlich hervortrat, wenn sich dies Rohr auf Zimmertemperatur befand. Das gibt uns ein Mittel an die Hand, Quecksilberdampf bei tiefen Temperaturen zu untersuchen, und zu entscheiden, ob man ihn durch irgendeines der häufig vorgeschlagenen Absorptionsmittel (z. B. Blattgold) verhindern kann, in einen entlufteten Rezipienten einzudringen. Weiter wird es möglich sein, die Dampfdichte des Quecksilbers bei tieferen Temperaturen zu bestimmen, als es bisher angängig war. Ich habe gefunden, daß die Linie viel schwächer wurde und beinahe ganz verschwand, wenn das Rohr bei Zimmertemperatur ausgepumpt wurde. Sobald wieder Luft eingelassen wurde, nahm die Linie sofort ihre volle Intensität wieder an. Bei Zimmertemperatur erschien wegen der unzureichenden Dichte des Dampfes keine Spur der verbreiterten und verschobenen Bande. Die Wirkung, welche das Zulassen der Luft ausübt, ist durchaus analog der von Ångström an der *CO*-Bande im Ultrarot beobachteten Wirkung. Es ist eine Druckwirkung; die Wirkung der zugelassenen Luft ist nämlich einer Kompression der tatsächlich vorhandenen Quecksilberdampfmenge bis auf Atmosphärendruck äquivalent. In diesem Zusammenhange ist an die Arbeit von Ångström zu erinnern. Ich habe seit vielen Jahren dieselbe Erscheinung am Natriumdampf beobachtet, war aber nie ganz sicher gewesen, wie ich sie deuten sollte. Die *D*-Linien werden nämlich breiter und verschmelzen miteinander in dem Augenblicke, wo man Stickstoff oder Wasserstoff in eines der Stahlrohre eintreten läßt. Beim Natriumdampf konnte ich indessen nicht sicher sein, ob nicht die Zahl der tatsächlich vorhandenen Natriummoleküle im Kubikzentimeter durch den Zutritt des Gases erhöht worden war, denn das Gas könnte die Diffusion nach den kühleren Teilen des Rohres hin behindern, und es wäre leicht möglich, daß wir in der Mitte des Rohres den Metalldampf auf ebenso hohem Druck hätten wie der Druck der Atmosphäre im Rohr. Ich habe seitdem längst die Viskositätstheorie auf-

gegeben, die ich anfänglich aufgestellt hatte, um das anscheinend sonderbare Verhalten des Dampfes zu erklären, und ich glaube jetzt, daß wir selbst in den hochgradig ausgepumpten Röhren den Dampf niemals auf höherem Druck haben können als dem des Gasrestes. Der Irrtum entstand aus einer Überschätzung der Dichte des Metalldampfes, und diese Überschätzung gründete sich auf die optischen Eigenschaften des Dampfes.

Diese Druckwirkung darf nicht mit der Erscheinung verwechselt werden, die Humphreys und Mohler untersucht haben. Sie tritt nämlich bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre auf, und es findet keine Verschiebung statt; vielmehr wird die Bande nur breiter und schwärzer, gerade als ob mehr Quecksilberdampf zugegen wäre.

Fluoreszenz.

Die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes läßt sich am besten zeigen, wenn man einen Tropfen des Metalls in einen entlufteten Quarzglaskolben einschließt, den Kolben über einem ganz kleingestellten Bunsenbrenner erhitzt, und so nahe wie irgend möglich an dem Kölbchen einen kräftigen Funken zwischen Elektroden aus Zink oder aus Kadmium übergehen läßt. Die Farbe des Fluoreszenzlichtes ist ein bläuliches Grün, dem ein gut Teil Weiß beigemischt ist, d. h., es umfaßt ein Spektralgebiet, das vom Rotgelb an weit ins Ultraviolett hineinragt. Die Farbe des Fluoreszenzlichtes ändert sich ein wenig mit der Natur der benutzten Elektroden.

Das Spektrum erscheint selbst bei Verwendung eines Konkavgitters von 2 m Halbmesser kontinuierlich. Photographiert man das Spektrum mit einem kleinen Quarzspektrographen, so findet man, daß es kontinuierlich ist und sich annähernd vom Gelb bis hinunter zur Wellenlänge 3000 Å.-E. erstreckt, dabei ein sehr ausgeprägtes Minimum bei der Wellenlänge 3600 Å.-E. aufweist.

Ich vermutete anfänglich, daß die sichtbare und die ultraviolette Bande vielleicht von verschiedenen Strahlungen erregt würden, und verwandte eine Woche oder noch längere Zeit darauf, das Spektrum zu photographieren, das der Dampf aussandte, wenn er durch Linien erregt wurde, die ich mittels eines zweiten Quarzspektrographen aus dem Funkenspektrum isolierte. Ich vermochte indessen wenn überhaupt einen, so nur einen sehr kleinen Unterschied wahrzunehmen. Ich fand, daß es unmöglich war, irgendwelche Fluoreszenz zu erregen, wenn sich Luft im Kolben befand. Kocht man indessen das Quecksilber in einem Fläschchen, so fluoresziert es hell, sobald es sich in lebhaftem Sieden befindet; wenn man dann das Absorptionsspektrum in dem Augenblick photographiert, wo die Fluoreszenz auftritt, so findet man, daß die Absorptionsbande sich an ihrer kurzwelligen Seite in die Lage zusammengezogen hat, die sie einnimmt, wenn sich der Dampf im Vakuum befindet. Die Figuren 6 und 7 zeigen das Fluoreszenzspektrum; die Erregung erfolgte in diesem Falle durch das Licht des Kadmiumfunkens. Die Kadmiumlinien sind infolge diffusen Lichtes ebensogut zu sehen. Wie man sieht, ist außer dem kontinuierlichen Spektrum noch eine helle Linie vorhanden (sie ist in Fig. 6 durch einen Pfeil bezeichnet), die im Funkenspektrum nicht enthalten ist, und die ihrer Lage nach mit der scharfen Absorptionslinie 2536,7 Å.-E. zusammenfällt, die Dampf von geringer Dichte aufweist. Ich glaubte anfangs, daß diese Linie von der hellen Kadmiumlinie erregt würde, die innerhalb des Gebietes des erweiterten Teiles der Absorptionsbande fällt. Der Zinkfunken hatte eine helle Linie, die der Quecksilberlinie noch näher liegt, und ich erwartete daher, daß die Emissionslinie bei Erregung mittels Zinklichtes stärker sein würde. Zu meiner Überraschung war es unmöglich, bei Verwendung des Zinkfunkens als Erreger irgendwelche Spur der Linie zu erhalten. Ich photographierte dann das Fluoreszenzspektrum und ließ es dabei nacheinander durch die Kadmiumlinien erregen, fand aber in keinem Falle irgendeine Spur der Linie im Spektrum. Das erschien geradezu verblüffend, und ich verwandte viel Zeit auf eine Wiederholung der Versuche unter Verwendung längerer Expositionszeiten. Die Ergebnisse waren indessen sämtlich negativ. Ich fand dann, daß die Linie im Spektrum fehlte, wenn das Bild des Funkens durch eine Quarzlinse auf den Kolben geworfen und der helle Fluoreszenzlichtfleck mit dem Spektrographen photographiert wurde. Es zeigte sich, daß der Aluminiumfunke die Linie sogar noch wirksamer auftreten ließ als der Kadmiumfunke. Das Spektrum ist in Figur 8 abgebildet. Das Funkenspektrum des Aluminiums ist zum Zwecke der Vergleichung darunter wiedergegeben. Die Fluoreszenzlinie 2536 Å.-E. ist durch einen Pfeil kenntlich gemacht. Der eben erwähnte Umstand brachte mich sogleich auf die Vermutung, daß die helle Linie durch die ganz kurzen Wellen erregt werden könnte, welche schwer durch Quarz hindurchgehen können, und ich stellte demgemäß meinen zweiten Quarzspektrographen so auf, daß er das Licht der letzten Aluminiumlinie lieferte, die man mit der gewöhnlichen Apparatur beobachten kann. Dieses Licht erregte eine schwache Fluoreszenz, und es gelang mir durch Anwendung einer langen Expositionsdauer, das Spektrum dieser Fluoreszenz festzuhalten. Die Linie erschien in dieser Photographie zwar schwach, aber unver-

kennbar. Ich fokussierte nun den Funken auf den Kolben mittels der Quarzlinse, die ich dabei viel näher an den Funken brachte als früher, nachdem ich zuvor ihre Brennweite für diese ganz kurzen Wellen roh berechnet hatte. Wiederum erschien die Linie. Um schließlich die Frage nochmals zu prüfen, brachte ich die Funkenstrecke dicht an den Kolben und machte eine Reihe von Aufnahmen des Spektrums, bei denen ich nacheinander Quarzplatten von zunehmender Dicke zwischen den Funken und dem Kolben einschaltete. Es stellte sich heraus, daß eine Platte von 8 mm Dicke die Intensität der Fluoreszenzlinie völlig auf die Hälfte herabminderte, während eine 18 mm starke Platte sie ganz und gar aus dem Spektrum verschwinden ließ. Das Rätsel war somit vollkommen gelöst. Der Kadmiumfunke besitzt einige ganz kurze Wellen, welche im Zinkfunken nicht enthalten sind. Die Kadmiumlinien, welche die Linie 2536 Å.-E. im Fluoreszenzspektrum des Quecksilberdampfes erregen, sind stärker brechbar als alle in den Photographien vorkommenden.

Die Schwierigkeiten, welche der Lösung dieses Problems anhafteten, wurden dadurch noch mehr kompliziert, daß ich selbst dann, wenn die Aluminiumfunkenstrecke nahe an den Kolben herangebracht wurde, oftmals fand, daß die Linie im Spektrum fehlte. Den Grund hierfür fand ich gelegentlich. Die Linie tritt nur dann auf, wenn der Dampf ganz dünn ist, d. h., wenn die Temperatur des Kolbens verhältnismäßig niedrig ist. Am günstigsten ist die Dichte, bei welcher die sichtbare Fluoreszenz eben auftritt und ganz schwach ist. Dann tritt die Linie deutlich und kräftig hervor. Wenn man die Temperatur ein klein wenig erhöht und die Dichte des Dampfes steigert, so wird die sichtbare Fluoreszenz sehr hell, aber es erscheint im Spektrum keine Spur der Linie 2536 Å.-E. Dieser Umstand machte bei den Versuchen, die Linie mit der monochromatischen Strahlung des Aluminiumfunkens (kürzeste Wellenlänge) zu erhalten, große Schwierigkeiten, denn ich hatte anfänglich die Dampfdichte so eingestellt, daß sich die hellste Fluoreszenz ergab. In Fig. 6 sind vier Spektren wiedergegeben, die hinsichtlich der Expositionsdauer, der Stellung des Kadmiumfunkens usw. unter identischen Verhältnissen aufgenommen worden sind. Das oberste Spektrum wurde mit hochgradig verdünntem Dampf aufgenommen; während die helle Linie, die durch den Pfeil kenntlich gemacht wird, deutlich sichtbar ist, zeigt sich nur eine ganz schwache Spur des kontinuierlichen Fluoreszenzspektrums. Im dritten Spektrum ist die Linie kaum zu sehen, während die Fluoreszenz viel heller ist. In diesem Falle war der Dampf dichter. Im vierten Spektrum ist die Linie verschwunden, und das kontinuierliche Spektrum hat seine größte Helligkeit.

Die Fluoreszenzlinie ist doppelt, gerade wie die Absorptionslinie, und zwar ist die Komponente bei 2536,7 Å.-E. stark und die bei 2539,3 Å.-E. schwach. In Fig. 6 sind beide Komponenten zu sehen.

Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenz.

Schmilzt man einen ganz kleinen Tropfen Quecksilber in einen entlufteten Kolben ein, so kann man ihn vollständig verdampfen. Man kann dann die Temperatur zu heller Rotglut steigern, ohne Gefahr zu laufen, daß der Kolben platzt. Ich fand, daß die Fluoreszenz mit steigender Temperatur allmählich an Intensität abnahm und schließlich ganz verschwand. Wurde die Flamme entfernt, so trat die Fluoreszenz sogleich wieder auf. Ein Einfluß der Temperatur auf das Aussehen der Absorptionsbanden war nicht wahrzunehmen.

Füllt man eine Quarzglasflasche mit langem Halse mehrere Millimeter hoch mit Quecksilber und läßt sie von der Flamme eines Bunsenbrenners umspielen, bis der Flaschenkolben zur Rotglut erhitzt wird, so läßt sich eine Fluoreszenz nur dicht an der Oberfläche des siedenden Metalles wahrnehmen. Das Aussehen ist ganz überraschend: man sieht eine Schicht glühenden Dampfes, die dicht an dem Metall haftet und an die Entladung an der Kathode in einer Vakuumröhre erinnert. Die Temperatur des Dampfes beim Verlassen des Metalls beträgt ungefähr 360°, und er fluoresziert daher hell; beim Aufsteigen erhöht sich seine Temperatur sehr bald bis zu dem Punkte, bei dem die Fluoreszenz verschwindet.

Ein noch besseres Verfahren, die Wirkung der Temperatur auf die Fluoreszenz zu zeigen, wird durch die Fig. 9 veranschaulicht. Man verwendet hierbei den bereits beschriebenen Kolben. Dieser wird von unten her durch die kleine Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt, bis die durch einen in möglichster Nähe übergehenden Kadmiumfunken erregte Fluoreszenz ihre größte Helligkeit erreicht hat. Dann richtet man einige Sekunden lang die spitze Flamme eines Gebläses seitlich auf den Kolben. Die Fluoreszenz verschwindet an der stärker erhitzten Stelle sofort, um von neuem zu erscheinen, sobald die örtliche Erwärmung unterbrochen wird.

Vereinigt man das ultraviolette Licht des Funkens im Mittelpunkte des Kolbens, so erstreckt sich ein enger Kegel von leuchtend grünem Licht von der Stelle aus, wo das Licht in den Kolben eintritt, bis nahe an die gegenüberliegende Wandung, wie dies Fig. 10

zeigt. Richtet man die Flamme einer Gebläselampe gegen die Wand des Kolbens dort, wo die Fluoreszenz beginnt, so weicht der Lichtkegel um mehrere Millimeter von der Wand zurück, ähnlich wie sich die positive Säule bei der Entladung in einer Vakuumröhre von der Kathode scheidet. Eine Photographie der Erscheinung ist in Fig. 10 rechts wiedergegeben.

Der Umstand, daß die Linie 2536 Å.-E. im Fluoreszenzspektrum nur dann erscheint, wenn die Dichte des Dampfes verhältnismäßig niedrig ist, ist höchst beachtenswert. Ich kam auf den Gedanken, daß der Grund hierfür im Verschwinden diffuser Strahlung infolge der Vereinigung der von den Molekularresonatoren ausgehenden sekundären Wellen zu einer regelmäßig reflektierten Welle liegen könnte. In einer früheren Veröffentlichung[1]) habe ich gezeigt, daß dieser Fall eintritt, wenn der Dampf durch das Licht der Linie 2536 Å.-E des Quecksilberlichtbogens beleuchtet wird und seine Dichte auf zehn Atmosphären oder mehr gesteigert wird. Möglicherweise könnte irgendein derartiger Vorgang die Erklärung dafür liefern, daß die Linie nicht erschien, wenn der Dampf durch die allerkürzesten ultravioletten Wellen erregt wurde. Wir müssen uns gegenwärtig halten, daß in diesem Falle eine Wellenlängenänderung mitspielt, und es ist schwer einzusehen, wieso die erforderlichen Phasenbeziehungen für die selektive Reflexion gelten sollen.

Der Versuch ergab, daß die Hypothese unhaltbar war. Das Spektroskop wurde so eingestellt, daß das von der inneren Oberfläche des Kolbens reflektierte Bild des Aluminiumfunkens zu sehen war, während alles übrige durch Schließen der Irisblende des Instrumentes abgeblendet wurde. Der Dampf wurde auf die Dichte gebracht, bei der er die hellste sichtbare Fluoreszenz zeigte. Wenn die Strahlung von 2536 Å.-E. vorhanden wäre und sich als regelmäßige Welle (das heißt nicht diffus) fortpflanzen würde, so müßte die Linie unter den obwaltenden Verhältnissen auftreten; es erschien jedoch keine Spur von ihr auf der Platte.

Ich sehe keine Möglichkeit, das Nichterscheinen der Linie durch Absorption zu erklären, denn die ganze Kolbenoberfläche wird auf einer Seite von dem Lichte des Funkens bestrahlt, und der Spektrograph empfängt das von der äußersten Oberfläche der Dampfmasse ausgehende Licht.

Ich habe noch nicht festgestellt, ob bei einer Temperatursteigerung die Linie verschwindet, wie es das kontinuierliche Spektrum tut. Die Kolben, die ich gegenwärtig besitze, sind nämlich zur vollständigen Erforschung des Temperatureinflusses nicht recht geeignet. Ich lasse gegenwärtig zwei miteinander verbundene Kolben anfertigen, von denen der eine auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden kann, während der andere auf tieferer Temperatur gehalten wird, während die Dichte des Dampfes in beiden dieselbe ist. Dieser Doppelkolben soll eingehendere Aufschlüsse liefern.

Das Nichterscheinen der Linie 2536 Å.-E. im Fluoreszenzspektrum, wenn der Dampf eine beträchtliche Dichte hat, sowie die vollständige Vernichtung der sichtbaren Fluoreszenz durch die Temperaturerhöhung betrachte ich als die beiden wichtigsten Punkte, die sich aus den Untersuchungen ergeben haben.

Die Linie 2536 Å.-E. steht irgendwie in Zusammenhang mit einer Absorptionsbande in der Nähe der Wellenlänge 1860 Å.-E.; sie tritt nämlich nur dann auf, wenn der Dampf durch die letzte Aluminiumlinie und die Kadmiumlinien erregt wird, die durch eine 2 cm dicke Quarzplatte vollkommen zurückgehalten werden. Bei der Erregung durch die übrigen hellen Kadmium- und Zinklinien, die eine sehr kräftige sichtbare Fluoreszenz hervorrufen, tritt sie nicht auf. Erregung durch die Linie 2536 Å.-E. des Quecksilberlichtbogens ruft vermutlich die Fluoreszenzlinie 2536 Å.-E. hervor, obschon ich den Versuch bislang noch nicht angestellt habe, weil es schwierig ist, die Gewißheit zu erlangen, daß jede Möglichkeit für das Vorkommen diffusen Lichtes beseitigt ist. Der Umstand, daß man selektive Reflexion dieses Lichtes erhält, wenn der Dampf dicht ist, weist darauf hin, daß man es aller Wahrscheinlichkeit nach bei geringeren Dichten mit einer diffusen Strahlung zu tun hat.

Fokussiert man das ultraviolette Spektrum des Kadmiumfunkens auf den Kolben, so findet man, daß die hellste Fluoreszenz gerade durch die Linien erregt wird, die am stärksten absorbiert werden. Das steht auch zu erwarten.

Anomale Dispersion und magnetische Drehung.

Eine starke anomale Dispersion zeigte sich bei der Linie 2536 Å.-E., wie aus Figur 11 hervorgeht. Die Photographien, die diese Figur wiedergibt, wurden nach der Methode der gekreuzten Prismen in derselben Weise aufgenommen, wie ich sie bei der Untersuchung des Natriumdampfes angewendet habe. Das Quecksilber wurde in ein langes Stahlrohr gebracht, das mit Quarzfenstern verschlossen und längs seiner Unterseite durch eine Reihe kleiner Flammen erhitzt wurde. Wie aus den

1) R. W. Wood, Die selektive Reflexion monochromatischen Lichtes an Quecksilberdampf, diese Zeitschr. **10**, 425, 1909.

Photographien ersichtlich wird, ist die Krümmung des Spektrums auf der kurzwelligen Seite der Bande, die die steile Seite ist, viel ausgeprägter. Eine quantitative Untersuchung über die Dispersion des Dampfes soll im kommenden Jahre nach einer Interferometermethode unternommen werden und wird zweifellos im Zusammenhange mit der Dispersionstheorie von beträchtlichem Werte sein; es wird dann nämlich möglich sein, die genaue Dichte des Dampfes, die Länge der Dampfsäule und ihre Temperatur zu bestimmen, was beim Natriumdampf nie angängig war. Die Bestimmung der Dispersionskurve wird wegen der asymmetrischen Natur der Absorptionsbande gleichfalls überaus interessant sein.

Ich habe ferner die magnetische Drehung der Polarisationsebene in der Nachbarschaft der Linie 2536 Å.-E. untersucht. Der Einfluß der Absorptionsbande auf die Drehung war auf der kurzwelligen Seite sehr ausgeprägt, dagegen war auf der anderen Seite nur eine geringe oder gar keine Zunahme der Drehung vorhanden, zweifellos infolge der Verbreiterung der Bande nach dieser Richtung. Das Licht des Kadmiumfunkens ging durch ein Polarisationsprisma (nach Foucault), danach durch den zwischen den Polen des Elektromagnets angeordneten Quarzglaskolben, durch einen parallelepipedischen Fresnelschen Doppelquarz und durch ein zweites Polarisationsprisma; dabei wurde das Bild der Streifen, die in dem Fresnelschen Doppelprisma entstanden, auf dem Spalt des Quarzspektrographen abgebildet. Nicolsche Prismen sind wegen der Absorption in der Kanadabalsamschicht für das ultraviolette Spektralgebiet nicht verwendbar. Die Drehungsrichtung, die sich für die Linie 2536 Å.-E. ergab, war dieselbe, die für die D-Linien des Natriums gilt. Daraus können wir schließen, daß die Linie von negativen Elektronen herrührt.

Eine eingehendere Untersuchung der Dispersion und der Magnetooptik des Dampfes werde ich in Angriff nehmen, sobald der erforderliche Quarzglasapparat hergestellt sein wird. Ein weites Rohr mit planparallelen Endplatten, die gleichfalls aus Quarzglas gefertigt und unmittelbar an das Rohr angeschmolzen werden, ist bei Heraeus in Arbeit.

Johns Hopkins University, Baltimore, im Mai 1909.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 16. Juni 1909.)

Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers.

Von A. R. Colley[1]).

In dieser Abhandlung sind die Resultate der Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers zusammengestellt. Die Anordnung der Methode und die Einzelheiten der Messungen sind in der Abhandlung „Über die Anordnungen der Methode der Drahtwellen für Zwecke der Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum von Flüssigkeiten“[2]) dargelegt worden.

In dieser Abhandlung ist es daher möglich, die Resultate der Messungen anzugeben, ohne sich länger bei den weniger wichtigen Einzelheiten der Untersuchung aufzuhalten. Notwendige Bemerkungen und Aufklärungen werden an den betreffenden Stellen gemacht.

Die Resultate der Messungen.

Die Messungen wurden in destilliertem Wasser ausgeführt (elektr. Leitfähigkeit $= 5 \cdot 10^{-10}$ Q.E.). Besondere Mittel, das Wasser zu reinigen, hatte man nicht gebraucht, denn in Übereinstimmung mit den Resultaten der Untersuchung anderer Autoren[3]) ist konstatiert worden, daß nicht zu weitgehende Verunreinigung des Wassers keinen merklichen Einfluß auf die gewonnenen Resultate hatte. Die Resultate sind in den weiter folgenden Tabellen zusammengestellt, die nach dem Typus der Tabelle auf S. 339 Abh. I angeordnet sind, dabei sind die früheren Bezeichnungen beibehalten: $\frac{\Lambda}{2}$ = halbe Wellenlänge in Luft, $\frac{\lambda}{2}$ = halbe Wellenlänge in Wasser, t = Temperatur des Wassers, n = Brechungsindex bei der Temperatur T, $n_{17,0}$ = Brechungsindex bei 17,0°.

Die Messungen sind nach Ordnung der abnehmenden Wellenlängen in Luft angeordnet. Die Reihenfolge, in der die Messungen ausgeführt worden sind, ist in Kolumne 6 mit entsprechender Nummer angegeben. In Kolumne 7 sind Bemerkungen, die sich auf einzelne Messungen beziehen, gegeben, dabei bedeuten: d = Abstand der Drähte, l = Länge der Brücke zwischen Primärsystem und Sekundärsystem, P. B. = Plattenbrücke, Sch. B. = Schachtelförmige Brücke, Sch. B. m. K. = Schachtelförmige Brücke mit Kohle[4]).

1) Unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Russischen übersetzt aus dem Journ. d. Russ. physik. Ges. **39**, 210, 1907.
2) Diese Zeitschr. **10**, 329, 1909. Die Abhandlung soll weiter als Abhandlung I zitiert werden.
3) P. Drude, Wied. Ann. **59**, 20, 1896.
4) Vgl. Abh. I, S. 336.

Die Messungen wurden zu verschiedenen Zeiten (1901—1905) bei verschiedenen Anordnungen und Apparaten (Tröge für Wasser) ausgeführt. Bei hinreichender Größe der Tröge (Abh. I, S. 335) hat man nie den Einfluß der Dimensionen der Tröge auf die gemessene Größe des Brechungsindex bemerkt, weshalb die Dimensionen der Tröge auch nicht näher in den Tabellen angegeben sind.

Alle Messungen sind auf 17,0° mit Hilfe der Formel

$$n_t = n_{17,0} - 0{,}022\,(t - 17{,}0^0)$$

reduziert worden.

Die gewonnenen Resultate gestatten den Verlauf der Dispersion im untersuchten Wellenintervall näher zu verfolgen. Die in den Tabellen I, II, III zusammengebrachten Messungen bestimmen entsprechend die Kurven I, II, III [1]). Die Beobachtungspunkte sind mit ○ × + bezeichnet und in gleicher Weise, wie in den Tabellen, numeriert; als Abszissen sind die Halbwellenlängen in Millimeter aufgetragen. Ungeachtet der genügend großen Anzahl von Messungen reicht die Zahl der erhaltenen Punkte bei weitem nicht aus, damit man danach die Dispersionskurven in allen Teilen

Tabelle I.

Anordnung I $d = 15$ mm.

	$\frac{A}{2}$	$\frac{\lambda}{2}$	t	n_t	$n_{17,0}$	Nr.		Anmerkung
1	552,55	61,99	20,0	8,913	8,979	6	l = 15 mm	Sch. B.
2	483,82	53,80	20,3	8,992	9,065	5		„ „
3	354,26	39,48	20,6	8,973	9,052	10		„ „
4	345,78	39,01	20,2	8,363	8,933	9	l = 30 „	„ „
5	343,82	38,81	20,6	8,859	8,938	8		„ „
6	338,08	38,12	20,9	8,881	8,967	7		„ „
7	327,30	36,84	20,6	8,884	8,963	4		„ „
8	315,47	35,59	21,6	8,864	8,965	11	l = 15 „	„ „
9	304,85	34,27	20,2	8,895	8,965	3	l = 25 „	„ „
10	285,45	31,92	20,0	8,943	9,009	2		„ „
11	280,76	31,19	21,4	9,001	9,098	47		„ „
12	276,72	30,70	21,2	9,014	9,106	48		„ „
13	270,59	30,03	21,0	9,010	9,098	46		„ „
14	266,07	29,76	20,8	8,940	9,024	45		„ „
15	263,60	29,48	19,7	8,941	9,000	1		„ „
16	262,14	29,66	18,1	8,838	8,862	50		„ „
17	261,19	29,44	18,9	8,872	8,914	51		„ „
18	259,49	29,24	20,4	8,874	8,949	43		„ „
19	258,56	28,79	21,0	8,977	9,065	44		„ „
20	257,30	28,33	17,7	9,082	9,097	49		„ „
21	253,81	28,49	20,7	8,908	8,989	42		„ „
22	248,93	27,77	21,4	8,964	9,061	41		„ „
23	248,60	27,86	22,1	8,930	9,042	18		„ „
24	247,82	28,00	22,4	8,851	8,970	14		„ „
25	245,03	27,62	21,5	8,872	8,971	23		„ „
26	242,71	27,27	22,0	8,900	9,010	17		„ „
27	239,26	26,94	21,6	8,881	8,982	22		„ „
28	238,46	26,92	21,8	8,858	8,964	13		„ „
29	236,68	26,55	21,8	8,914	9,020	19		„ „
30	234,57	26,43	21,9	8,875	8,983	20		„ „
31	233,18	26,42	22,0	8,826	8,936	21	l = 15 „	„ „
32	232,52	26,20	22,8	8,874	9,002	15		„ „
33	230,34	25,88	22,9	8,900	9,030	16		„ „
34	226,55	25,52	21,6	8,877	8,978	12		„ „
35	226,22	25,42	21,5	8,899	8,998	32		„ „
36	223,62	25,17	20,0	8,884	8,950	31		„ „
37	221,90	24,77	18,2	8,958	8,984	33		„ „
38	221,07	25,13	22,1	8,797	8,909	33		„ „
39	220,34	25,16	22,3	8,758	8,875	35		„ „
40	219,63	24,36	14,7	9,016	9,964	30		„ „
		24,90	23,9	8,820	8,972			„ „
41	216,17	24,49	22,6	8,826	8,946	36		„ „
42	214,33	24,22	21,0	8,849	8,937	38		„ „
43	214,03	24,37	22,4	8,782	8,901	37		„ „
44	213,84	24,19	21,4	8,840	8,937	39		„ „
45	212,43	23,72	21,8	8,956	9,002	24		„ „
46	210,93	23,55	20,8	8,956	9,040	40		„ „
47	207,11	23,30	21,8	8,866	8,972	25		„ „
48	206,02	23,20	19,8	8,880	8,942	29		„ „
49	205,63	23,39	22,8	8,791	8,919	28		„ „
50	205,14	23,24	22,1	8,827	8,939	26		„ „
51	204,45	22,97	22,0	8,900	9,010	27		„ „

1) Auf Doppeltafel VI.

Tabelle II. Anordnung II $d = 10$ mm.

	$\frac{\Lambda}{2}$	$\frac{\lambda}{2}$	t	n_t	$n_{17{,}0}$	Nr.		Anmerkung
1	372,85	42,26	23,1	8,822	8,956	4		P. B.
2	372,64	41,77	18,2	8,921	8,947	1		„ „
3	352,54	39,87	23,1	8,842	8,972	5		„ „
4	326,94	37,09	23,4	8,814	8,955	6		„ „
5	313,94	35,60	23,5	8,818	8,961	7		„ „
6	313,65	35,06	17,8	8,946	8,964	37	$l = 10$ mm	Sch. B.
7	292,03	32,96	21,5	8,860	8,959	9		P. B.
8	282,96	32,01	23,3	8,839	8,978	8		„ „
9	281,65	31,69	21,0	8,887	8,975	10		„ „
10	273,55	30,57	18,7	8,950	8,987	2		„ „
11	271,51	30,17	17,6	8,999	9,012	27	$l = 8$ „	Sch. B. m. K.[1]
12	270,41	29,97	17,6	9,023	9,036	54		Sch. B.
13	269,10	29,84	17,4	9,018	9,027	55		„ „
14	267,75	29,73	18,2	9,006	9,032	53		„ „
15	263,55	29,40	16,3	8,964	8,949	57		„ „
16	262,56	29,61	17,2	8,867	8,871	56		„ „
17	262,00	29,61	17,9	8,848	8,868	52		„ „
18	259,55	29,15	20,5	8,904	8,981	11	$l = 10$ „	Sch. B. m. K.
19	246,82	27,84	21,1	8,865	8,955	12		„ „ „ „
20	245,12	27,75	23,1	8,833	8,967	16		Vibrator an der Hinterbrücke.
21	231,30	26,21	21,6	8,821	8,922	13		Sch. B. m. K.
22	231,20	25,66	16,1	9,009	8,989	3		P. B.
23	223,68	25,25	21,1	8,859	8,949	67		Sch. B.
24	221,90	25,17	20,7	8,816	8,897	66		„ „
25	220,52	24,79	20,0	8,896	8,962	65		„ „
26	220,09	24,92	18,4	8,831	8,862	20	$l = 8$ „	Sch. B. m. K.
27	219,68	25,16	20,0	8,731	8,797	64		Sch. B.
28	217,76	24,88	22,6	8,752	8,875	63		„ „
29	215,15	24,83	22,1	8,665	8,777	62	$l = 10$ „	„ „
30	213,07	24,94	21,8	8,623	8,729	61		„ „
31	211,46	24,44	21,6	8,652	8,753	60		„ „
32	210,05	23,96	18,1	8,767	8,791	25	$l = 8$ „	Sch. B. m. K.
33	208,55	23,81	17,1	8,756	8,758	40		Sch. B.
34	208,17	24,28	22,9	8,574	8,704	59		„ „
35	207,72	23,76	16,8	8,738	8,734	36		„ „
36	206,64	23,75	22,3	8,700	8,817	58		„ „
37	205,88	23,48	17,0	8,768	8,768	39		„ „
38	204,21	23,30	16,9	8,764	8,762	38		„ „
39	203,99	23,27	19,0	8,765	8,809	30	$l = 15$ „	„ „
40	203,91	23,16	16,7	8,806	8,799	35		„ „
41	202,09	23,04	17,3	8,771	8,778	28		„ „
42	200,72	21,71	16,7	8,834	8,827	41		„ „
43	199,46	22,62	17,1	8,818	8,820	43		„ „
		22,69	19,0	8,790	8,834			Sch. B. m. K.
		22,64	17,3	8,810	8,817			Metallwände im Meßtroge.
44	198,92	22,56	17,4	8,812	8,821	42		Sch. B.
45	197,77	22,23	17,1	8,896	8,898	34		„ „
46	195,08	22,20	16,8	8,787	8,783	29		„ „
47	194,95	22,24	17,3	8,766	8,773	50		„ „
48	194,13	22,17	17,6	8,756	8,769	51		„ „
		22,11	16,8	8,775	8,771			„ „ anderer Dimension.
		22,14	17,6	8,772	8,785			Metallwände im Meßtroge.
49	193,73	22,11	17,5	8,762	8,773	44		Sch. B.
50	192,79	21,94	17,4	8,787	8,796	49		„ „
51	192,15	21,81	17,3	8,810	8,817	48	$l = 10$ „	„ „
52	192,04	21,87	17,3	8,827	8,834	32		„ „
53	191,25	21,64	17,7	8,838	8,853	45		„ „
54	190,63	21,55	17,0	8,846	8,846	33		„ „
55	189,38	21,33	17,3	8,878	8,885	46		„ „
56	188,01	21,40	22,4	8,785	8,904	14		Sch. B. m. K.
57	185,51	20,95	17,5	8,855	8,866	47		Sch. B.
58	181,92	20,59	16,1	8,835	8,815	31		„ „
		20,96	23,2	8,679	8,815			„ „
59	180,70	20,66	22,5	8,738	8,859	15		Sch. B. m. K.
60	179,15	20,20	17,1	8,868	8,870	21		„ „ „ „
61	174,53	19,78	16,9	8,822	8,820	22	$l = 8$ „	„ „ „ „
62	166,08	18,90	17,5	8,787	8,798	20		„ „ „ „
63	158,25	18,26	22,7	8,666	8,791	17	$l = 10$ „	„ „ „ „
64	150,66	17,41	19,2	8,648	8,696	18		„ „ „ „
65	139,01	—	—	—	—	23	$l = 8$ „	„ „ „ „
66	117,35	13,88	71,6	8,454	8,467	24		Sch. B.
67	112,02	13,40	18,6	8,360	8,395	19	$l = 5$ „	Sch. B. m. K.

1) Der Abstand der Drähte des erregenden Systems ist gleich l, für „l“ kleiner als „d“.

Tabelle III.
Anordnung III $d = 5$ mm.

	λ_1	λ_2	t	n_t	$n_{17,5}$	Nr.		Anmerkung
1	403,10	44,79	19,0	9,000	9,044	1	$l = 5$ mm	Sch. B.
2	342,81	38,37	18,3	8,934	8,963	2		„ „
3	297,14	33,35	18,8	8,909	8,949	3	$l = 8$ „	„ „
4	277,35	31,15	19,2	8,903	8,951	4		„ „
5	268,42	29,99	19,6	8,950	9,007	5		„ „
6	259,60	29,06	19,3	8,933	8,984	6		„ „
7	208,26	23,76	18,8	8,765	8,805	7		„ „
8	207,25	23,49	17,6	8,822	8,835	26		„ „
9	206,89	23,56	18,8	8,781	8,821	12		„ „
10	204,93	23,41	18,7	8,754	8,791	9		„ „
11	203,27	23,35	18,5	8,705	8,738	8		„ „
12	203,22	23,00	18,8	8,836	8,876	11		„ „
13	202,21	22,86	18,4	8,845	8,876	10		„ „
14	201,72	22,84	17,6	8,832	8,845	25		„ „
15	198,82	22,57	14,7	8,809	8,758	22	$l = 5$ „	„ „
16	197,10	22,27	15,3	8,851	8,814	23		„ „
17	194,50	22,15	14,5	8,781	8,726	24		„ „
18	193,90	21,94	18,0	8,837	8,856	18		„ „
19	191,96	21,74	16,4	8,831	8,818	19		„ „
20	191,87	21,93	16,2	8,749	8,731	17		„ „
21	191,26	21,74	15,0	8,797	8,753	21		„ „
22	190,47	21,59	15,9	8,822	8,798	20		„ „
23	188,94	21,48	17,2	8,796	8,800	13		„ „
24	186,43	20,70	17,0	9,006	9,006	14		„ „
25	185,18	20,57	15,5	9,002	8,969	16		„ „
26	184,36	20,63	16,3	8,937	8,922	15		„ „

genau darstellen könnte. Jedenfalls aber genügen diese Messungen, um die Natur der Erscheinung ganz bestimmt zu erklären; zu dem Zwecke sind manche von den Dispersionsbanden mit hinreichender Genauigkeit ausgemessen und auf Grund einer hinreichenden Anzahl von Punkten gezeichnet worden. Die erhaltenen Resultate beweisen es unbedingt, daß nach dem Verlaufe der Dispersion der Charakter der beobachteten Dispersionsbanden im elektrischen Spektrum mit den im Lichtspektrum beobachteten Banden identisch ist[1]).

Eine genauere Diskussion der Kurven wird weiter unten gegeben, bei dieser Gelegenheit werden auch die Gründe aufgezählt, welche es bedingen, daß die Kurven I, II, III nicht zusammenfallen.

Von dem Temperaturkoeffizienten.

Alle gemessenen Größen des Brechungsindex sind auf 17,0° mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten reduziert worden, welcher auf Grund der Messungen berechnet war, die dem dispersionsfreien Teil des Wasserspektrums angehören.

Die Zulässigkeit eines solchen Verfahrens kann Zweifel erregen, da der Temperaturkoeffizient innerhalb der Dispersionsbanden ein anderer sein kann; dabei kann sich seine Größe von einem Punkte der Kurve zum anderen ändern. Um die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten nicht längs des ganzen Spektrums ausführen zu brauchen, sind alle Messungen (mit wenigen Ausnahmen), die sich auf eine bestimmte Reihe von Beobachtungen beziehen, bei Temperaturen gemacht worden, die in einem verhältnismäßig kleinen Intervall schwankten. Der Einfluß der nicht hinreichend genau bekannten Größe des Temperaturkoeffizienten auf den Verlauf der Dispersionskurven konnte deshalb nicht bedeutend sein.

Über anomale Absorption.

In Zusammenhang mit dem Charakter der Dispersionsbanden sollte man erwarten, daß eine anomale Absorption begleiten würde. Die benutzte Methode, welche spezielle Zwecke verfolgte, war für die Untersuchung der Absorption wenig geeignet. Letztere könnte nur in dem Falle beobachtet werden, wenn sie so groß wäre, daß die der genauen Ausmessung zugängliche Zahl der Knotenpunkte im Wasser für bestimmte Perioden weniger betrüge als gewöhnlich. Aus der Betrachtung des Beobachtungsmaterials geht aber hervor, daß die Absorption anscheinend stark genug war, um sich auf diesem Wege bemerkbar zu machen. Zur Illustration sollen z. B. folgende Beobachtungen dienen. In Tabelle I wurde der Brechungsindex für Punkte von Nr. 4—13 im Mittel aus 10 Knoten in Wasser bestimmt, für Punkt Nr. 14 aus 8, für Punkte Nr. 15 und 16 aus 7, für Punkt Nr. 17 aus 8, für Punkte

1) Vgl. z. B. A. Pflüger, Wied. Ann. **58**, 412, 1895.

Nr. 18 und 19 aus 9. Aus der Tabelle II bestimmte sich der Brechungsindex für Punkte neben Punkt Nr. 65 liegend aus 4—6 Knoten, für Punkt Nr. 65 waren die Bestimmungen des zweiten Knotens unsicher[1]). Die beschriebenen Besonderheiten werden ungezwungen durch Vorhandensein anomaler Absorption erklärt. Das Maximum solcher Absorption ist in engem Intervall der Änderung von $\frac{\Delta}{2}$, in Grenzen von 2—3 mm verhältnismäßig deutlich merkbar und liegt näher an dem unteren Teile der Bande, manchmal ganz unten.

Wenn wegen der Besonderheiten der Beobachtung die Resultate der Untersuchung der Absorption durchaus nicht die Sicherheit und Zuverlässigkeit besitzen, wie die Resultate der Untersuchung der Dispersion, und man zur Untersuchung dieser Erscheinung die gerade Methode anwenden muß, so ist wegen der Natur der Erscheinung kein Grund vorhanden, an dem Vorhandensein anomaler Absorption zu zweifeln, falls das Vorhandensein von Dispersionsbanden festgestellt worden ist. Solche Absorption im Spektrum des Wassers ist wirklich von einigen Autoren beobachtet und für bestimmte Wellenlängen gemessen worden[2]). Es erscheint daher notwendig, den möglichen Einfluß solcher Absorption anf die Messungen des Brechungsindex zu besprechen.

Die möglichen Einflüsse der Absorption auf die Ausmessung des Brechungsindex.

a) Die Reflexion der Wellen an der Fläche der absorbierenden Flüssigkeit ist von einer Phasenverschiebung, deren Größe durch den Absorptionskoeffizienten und den Brechungsindex bestimmt ist, begleitet.

Für richtige Einstellung der Flüssigkeitsgrenze soll die Phasenverschiebung in Betracht gezogen werden. Alle oben angeführten Resultate sind bei richtiger Einstellung für nicht absorbierbare Flüssigkeiten gewonnen, d. h. im Falle der Absorption ist einige Ungenauigkeit zugelassen, was seinerseits auf das Resultat der Ausmessung des Brechungsindex Einfluß haben sollte (vgl. Abh. I, S. 335). Die Größenordnung des zugelassenen Fehlers läßt sich auf Grund der Theorie von Drude in folgender Weise bestimmen.

Die Änderung der Phase ist durch den Ausdruck

$$\operatorname{tg} 2\pi\Delta = \frac{2nk}{n^2 + n^2k^2 - 1}$$

gegeben, wo „n" der Brechungsindex, „k" der Absorptionskoeffizient, der aus dem Ausdruck $e^{-2\pi k\frac{z}{\lambda}}$ bestimmt ist (z = Fortpflanzungsrichtung der Wellen, λ = Wellenlänge in der Flüssigkeit). Man wird den Grenzwert des zugelassenen Fehlers bekommen, falls für „k" der Wert aus dem höchst absorbierenden Teile des Spektrums, für „n" die kleinste aus den beobachteten Größen genommen wird.

Auf Grund der Messungen von Wildermuth (l. c.) ist „k" $\frac{\Delta}{2} = 110$ mm, (d. h. in dem Teile des Spektrums mit stärkerer Absorption) $= 0{,}04$, „n" lassen wir zu 8,400; Δ berechnet sich dann zu 0,003 und die Korrektion der Einstellung, die $\Delta \propto \frac{\Delta}{2}$ gleich ist, beträgt für $\frac{\Delta}{2} = 150$ mm $- 0{,}45$ mm. Um diese Größe ist die Flüssigkeitsgrenze bei richtiger Einstellung in Richtung des erregenden Systems zu verschieben.

Die unrichtige Lage der Flüssigkeitsgrenze bis zu dem oben angeführten Werte kann, wie es aus Abh. I, S. 335 folgt, keine merkliche Ungenauigkeit in den Messungen zur Folge haben.

b) Bei Vorhandensein von Absorption ist der Unterschied in den Werten der zeitlichen Dämpfung von Schwingungen bei Messungen in Luft und Flüssigkeit besonders bedeutend. Die Folgen davon sind in Abhandlung I, S. 338 besprochen worden.

Die Diskussion der Dispersionskurven.

Die bei verschiedenen Anordnungen erhaltenen Dispersionskurven zeigen folgende Sonderheiten: In dem Teile, wo Wasser keine Dispersion besitzt, haben alle Kurven einen identischen Verlauf und geben für den Brechungsindex dieselbe Größe[1]). Die Dispersionsbanden 1_1 und 1_2, die sorgfältig aus den Kurven I und II ausgemessen sind, sind offenbar qualitativ identisch, weil sie denselben charakteristischen Verlauf zeigen und an dieselbe Stelle des Spektrums gehören, quantitativ ist der Verlauf der Kurven jedoch verschieden. Aus dem

1) Die Länge der Welle in Luft für Punkte Nr. 62—67 der Tabelle II wurde aus 10—11 Knoten bestimmt; in Wasser dagegen konnten nur 4—6 Knoten sicher beobachtet werden. Schon dieser Umstand weist anscheinend auf bedeutende Absorption hin; weil aber bei Messungen in kurzen Wellen eine bedeutende Schwächung der Wellen in Wasser von dem bedeutenden Verlust der Wellenenergie über die bewegliche Brücke abhängen kann, so ist mit einiger Sicherheit auf die Größe der Absorption nur auf Grund einer vergleichenden Schätzung der Intensität der Wellen in Wasser von benachbarten Punkten zu schließen.

2) Zur Literatur nach den Methoden und Resultaten der Untersuchung anomaler Absorption in Wasser. Vgl. P. Drude, Wied. Ann. **61**, 466, 1897; **65**, 499, 1898; W. D. Coolidge, Wied. Ann. **69**, 125, 1899; K. Wildermuth, Ann. d. Phys. **8**, 212, 1902; O. Berg, Ann. d. Phys. **15**, 307, 1904; O. v. Baeyer, Ann. d. Phys. **17**, 30, 1905.

1) Vgl. unten Doppeltafel VI.

Vergleich der Banden 9_1-14_1 mit den Banden 9_2-14_2 und den Banden 14_2-19_2 mit den Banden 14_3-19_3 geht hervor, daß die entsprechenden (gleich numerierten) Banden untereinander verschoben sind und zu verschiedenen Teilen des Spektrums gehören. Auf diese Weise kommt man zu dem scheinbar sich widersprechenden Resultat, daß eine innere Eigenschaft des Wassers, so wie es seine Dispersion ist, von der Vessuchsanordnung abhängig ist. Es wird gelingen, uns in den beschriebenen Sonderheiten zu orientieren, wenn wir unsere Aufmerksamkeit zuerst darauf richten, daß bei Dispersionsuntersuchungen im elektrischen Spektrum ein allgemeinerer Fall, als in der Optik vorliegt, da die elektrischen Schwingungen zeitlich gedämpfte Schwingungen sind. Es ist natürlich anzunehmen, daß der Verlauf der Dispersion von der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen abhängt; dann finden auch die angezeigten Eigenschaften der Kurven ihre einfache Erklärung, weil die Dämpfung der Schwingungen von der Versuchsanordnung abhängig ist.

Um die gemachte Annahme prüfen zu können, wurde folgende Reihe von Messungen ausgeführt: Bei der Anordnung, für welche man die Kurve I erhalten hat, ist zwischen die Drähte des erregenden Systems ein Stück Kokskohle, so wie es in Abh. I, S. 338 beschrieben ist, gebracht; damit war die Dämpfung des primären Systems vergrößert, in den übrigen Beziehungen blieb aber die Anordnung unverändert [1]).

Die bei solcher Anordnung erhaltenen Resultate im Bereiche der Banden 1 und 2 sind in der Tabelle IV zusammengestellt und bestimmen die Kurve IV.

Tabelle IV.

	$\frac{\lambda}{2}$	$\frac{\lambda}{2}$	l	n_l	$n_{17,0}$	Nr.		Anmerkung
1	310,95	34,56	15,3	8,997	8,960	16		Sch. *B*
2	286,62	31,91	16,0	8,982	8,960	2		„
3	276,12	31,16	21,2	8,861	8,953	1		„
4	267,94	29,67	14,5	9,027	8,972	5		„
5	266,68	29,28	13,5	9,106	9,029	6		„
6	265,56	29,24	14,7	9,082	9,031	3		„
7	263,96	29,01	14,0	9,098	9,032	7		„
8	262,36	29,16	15,1	8,997	8,955	4		„
9	261,25	29,04	12,8	8,996	8,904	8	$l = 15$ mm	„
10	259,60	28,80	14,2	9,014	8,952	9		„
11	257,84	28,48	13,9	9,053	8,985	10		„
12	257,07	28,23	14,3	9,102	9,043	11		„
13	256,58	28,23	14,7	9,089	9,038	12		„
14	255,15	28,08	13,9	9,086	9,018	13		„
15	253,24	28,00	13,7	9,044	8,973	15		„
16	252,30	27,98	14,3	9,017	8,958	14		„

1) Die Veränderung der Dämpfung kann durch Veränderung der Dämpfung sowohl des Primärsystems als auch des Sekundärsystems, welche miteinander gekoppelt sind, erreicht werden.

Es ist uns auf diese Weise gelungen, indem wir die Dämpfung des Systems vergrößerten, tatsächlich den quantitativen Verlauf der Dispersionskurve zu verändern.

Beim Vergleich der Kurven I bis IV kommt man zum Schluß, daß die Kurve II in dem betrachteten Teile des Spektrums einer gedämpfteren Welle, als die Kurve I, die Kurve III der gedämpfteren, als die Kurve II entsprechen.

Die Bande 1_{IV} erscheint dabei in Vergleich mit der Bande 1_I in Richtung kürzerer Wellen deutlich verschoben.

Obgleich die vermutlich entsprechenden Banden auf den Kurven I, II, III identisch bezeichnet sind, so soll an dieser Stelle ausdrücklich bemerkt werden, daß sowohl wegen des komplizierten Baues des Spektrums und der verhältnismäßig geringen Zahl der Messungen, als auch aus Gründen, welche im folgenden Absatz näher erläutert werden, durchaus keine hinreichende Sicherheit dafür vorhanden ist, daß die gezeichneten Kurven den Verlauf der Dispersion in allen Teilen wirklich richtig darstellen.

Wir verzichten deswegen auf einen eingehenden Vergleich der Kurven und möchten an dieser Stelle nur die Schlüsse hervorheben, welche aus dem gewonnenen Beobachtungsmaterial mit Sicherheit zu ziehen sind. Es sind:

1. Das Spektrum des Wassers besteht im untersuchten Intervall aus einer großen Anzahl von Spektralbanden, welche nach ihrer Natur mit den Spektralbanden im sichtbaren Spektrum identisch sind.

2. Der Verlauf der Dispersion hängt von der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen in hohem Maße ab, dabei erscheinen die Banden öfters bei steigender Dämpfung in Richtung der kürzeren Wellen verschoben.

In Zusammenhang mit den erhaltenen Resultaten soll folgendes bemerkt werden:

a) Nachdem die anomale Absorption im elektrischen Spektrum von Drude entdeckt wurde, drängte sich die Frage nach der Natur dieser Absorption auf. Die Annahme, daß hier eine Erscheinung vorliegt, die mit der Absorption in Spektralbanden des optischen Spektrums identisch ist, zwang zur Annahme, daß zwischen den Eigenperioden der Moleküle Perioden vorhanden sind, denen meterlange Wellen entsprechen. Ein solches Mißverhältnis zwischen den Dimensionen der Molekülvibratoren und den ihnen entsprechenden Wellen schien wenig wahrscheinlich und veranlaßte, eine andere Erklärung der Erscheinung zu suchen. Eine Erklärung solcher Art enthält die Theorie von Drude [1]), welche von der Vorstellung eines Mittels ausgeht, welches aus leitenden Teilchen

1) W. Drude, Wied Ann. **64**, 131, 1898.

in isolierender Umgebung gebildet ist. Diese Theorie kommt zum Schlusse, daß die Existenz des Maximums der Absorption und der reinen anomalen Dispersion, d. h. der Verkleinerung des Brechungsindex bei Verkleinerung der Wellenlänge weit von den Eigenperioden der Moleküle möglich sei. Zum selben Resultat führt die Annahme sehr großer Dämpfung der Eigenschwingungen der Moleküle, was offenbar in voller Übereinstimmung mit der Tatsache stand, daß das beobachtete Bereich der Absorption eine bedeutende Breite besitzt.

Die oben angeführten Resultate zeigen deshalb, daß die Theorie von Drude in dem untersuchten Intervall des Spektrums nicht anwendbar ist. Der beobachtete Verlauf der Dispersionskurven weist darauf hin, daß die Dispersionsbanden im elektrischen Spektrum durch Eigenperioden der Molekularschwingungen bedingt sind. Die Breite des Bereiches der Absorption ist aber durch den komplizierten Bau des Spektrums zu erklären. Es ist vielleicht überflüssig zu bemerken, daß vom Standpunkte der Elektronentheorie das Vorhandensein so langsamer Schwingungen nichts Unwahrscheinliches bietet.

Die elektrischen Schwingungen im Molekül sind als Konvektionsströme der bewegten Elektronen oder vielleicht der Teile des Moleküls, die die Ladungen tragen, zu betrachten. Die Kräfte, unter deren Einfluß die Schwingungen sich vollziehen, gehören zu den inneren oder Molekularkräften, deren Natur sehr wenig bekannt ist. Es gibt also keine Gründe, anzunehmen, daß zwischen den Dimensionen der Moleküle und den Perioden ihrer Schwingungen auch nur ein entferntes Verhältnis bestände.

b) Bei Beurteilung der Bedeutung, welche die Entdeckung des oben besprochenen Einflusses der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen auf den Verlauf der Dispersion für die weitere Aufklärung des Mechanismus der Ausbreitung der Wellen haben könnte, ist zu berücksichtigen, daß hier, in Ergänzung zu den Untersuchungen im optischen Spektrum, die Erscheinung für diejenige Zeitperiode der Beobachtung zugänglich wird, wo die Polarisation des Mittels sich erst ausbildet und der stationäre Zustand noch nicht erreicht ist. Es erscheint deswegen von Interesse, die für das elektrische Spektrum erhaltenen Resultate mit den theoretischen Ergebnissen von Sommerfeld und den an den Vortrag von Sommerfeld anknüpfenden Betrachtungen von W. Voigt[1]) in Zusammenhang zu bringen.

Wenn auch die Einzelheiten der Erscheinung erst auf Grund einer Dispersionstheorie für gedämpfte Schwingungen ihre genauere Beschreibung finden werden, so machen es die oben angedeuteten Betrachtungen möglich, die Vermutung auszusprechen, daß die im elektrischen Spektrum bestimmten Brechungsindizes erst als gewisse Mittelwerte zu verstehen sind, da die Phasengeschwindigkeit für die Zeitperiode, wo der stationäre Zustand der Polarisation des Mittels noch nicht erreicht ist, nicht als konstant angenommen werden darf.

1) A. Sommerfeld, diese Zeitschr. **8**, 841, 1907.

Über den Einfluß der Dämpfung auf die Messungen des Brechungsindex innerhalb der Dispersionsbanden.

Wegen der starken Abhängigkeit der Werte des Brechungsindex von der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen, welche bei Messungen innerhalb der Dispersionsbanden beobachtet worden ist, ist zu berücksichtigen, daß dieser Umstand bedeutende Fehler in die Messungen innerhalb der Dispersionsbanden hineinbringen kann. Tatsächlich: ist die zeitliche Dämpfung der Schwingungen für verschiedene Knotenlagen der beweglichen Brücke verschieden, so gehört zu jedem Knoten ein Brechungsindex. Die Bestimmung der Wellenlänge aus der relativen Lage der Knoten, z. B. der Knoten „*m*“ und „1“, ist deshalb unrichtig, weil zu dem Knoten „*m*“ nicht der beobachtete Knoten 1 gehört, sondern der, welcher erhalten wird, wenn seine Lage für dieselbe Dämpfung, welche dem Knoten „*m*“ entspricht, bestimmt werden könnte. Da Fehler solcher Art sowohl Größe als auch Vorzeichen von Punkt zu Punkt ändern müssen, so kann dabei der Verlauf der Dispersionskurve wesentlich verletzt erscheinen. Es muß deshalb versucht werden, den möglichen Einfluß dieser Fehlerquelle auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials zu schätzen.

Zuerst soll nachgesehen werden, ob die Abstände zwischen den Knoten auch innerhalb der Dispersionsbanden gleich sind. Wir wollen uns deshalb nach einigen Protokollen der Messungen richten, welche für Punkte genommen sind, wo ein solcher Einfluß am bedeutendsten zu erwarten ist.

In Zeile „Ber.“ sind die Knotenlagen, die unter der Annahme, daß die Abstände zwischen den Knoten gleich sind, berechnet und angeführt.

Nr. 1. Tabelle I. Punkt Nr. 43. $\frac{\Lambda}{2} = 214{,}03$ mm.

Wellen im Wasser.

Beob.	114,66	139,16	—	—	—	—	236,38	261,09
Ber.	114,71	139,08	—	—	—	—	236,56	260,93
Fehler	−0,05	+0,08	—	—	—	—	−0,18	+0,16

$$\frac{\lambda}{2} = 24{,}37 \text{ mm}.$$

Nr. 2. Tabelle I. Punkt Nr. 45. $\frac{\lambda}{2} = 212{,}43$ mm.

Wellen im Wasser.

Beob.	115,60	139,10	— — — —	233,88	258,01
Ber.	115,49	139,21	— — — —	234,09	257,81
Fehler	+0,11	−0,11	— — — —	−0,21	+0,20

$\frac{\lambda}{2} = 23{,}72$ mm.

Nr. 3. Tabelle II. Punkt Nr. 53. $\frac{\lambda}{2} = 191{,}25$ mm.

Wellen im Wasser.

Beob.	54,43	76,08	97,67	119,67	141,09	162,50
Ber.	54,47	76,11	97,75	119,39	141,03	162,67
Fehler	−0,04	−0,03	−0,08	+0,28	+0,06	−0,17

$\frac{\lambda}{2} = 21{,}64$ mm.

Nr. 4. Tabelle III. Punkt Nr. 21. $\frac{\lambda}{2} = 191{,}26$ mm.

Wellen im Wasser.

Beob.	59,01	80,83	— — —	145,93	167,80
Ber.	59,04	80,78	— — —	146,00	167,74
Fehler	−0,03	+0,05	— — —	−0,07	+0,06

$\frac{\lambda}{2} = 21{,}74$ mm.

Nr. 5. Tabelle III. Punkt Nr. 24. $\frac{\lambda}{2} = 186{,}43$ mm.

Wellen im Wasser.

Beob.	59,55	80,33	— — — —	163,25	183,69
Ber.	59,60	80,30	— — — —	163,10	183,80
Fehler	−0,05	+0,03	— — — —	+0,15	−0,11

$\frac{\lambda}{2} = 20{,}70$ mm.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Lagen der Knoten ist dieselbe, wie in dem Teile, wo Wasser keine Dispersion besitzt, und wo deshalb ein solcher Einfluß nicht bestehen kann; man muß allerdings bezweifeln, ob die Differenz von 0,1 bis 0,3 mm in den Abständen der nächsten und der weiterliegenden Knoten auf Grund solcher Protokolle festgestellt werden könnte.

Aber auch in dem Falle, wo die Abstände zwischen den Knoten streng gleich wären, könnte dieser Umstand als kein Beweis dafür gelten, daß der zu untersuchende Einfluß gleich Null ist.

Tatsächlich: Es entspreche dem ersten Knoten die halbe Wellenlänge $\frac{\lambda_1}{2}$, dem zweiten $\frac{\lambda_2}{2} = \frac{\lambda_1}{2} + \eta_2$, dem m-ten Knoten $\frac{\lambda_m}{2} = \frac{\lambda_1}{2} + \eta_m$, dann sind die Lagen der Knoten, die $\frac{\lambda_1}{2}$, $\frac{\lambda_2}{2} \cdots \frac{\lambda_m}{2}$ entsprechen würden, entsprechend folgende:

$$\frac{\frac{\lambda_1}{2} + a}{\left(\frac{\lambda_1}{2} + \eta_2\right)} + a \; 2\left(\frac{\lambda_1}{2} + \eta_2\right) + a$$

$$\vdots$$

$$\left(\frac{\lambda_1}{2} + \eta_m\right) + a \cdots m\left(\frac{\lambda_1}{2} + \eta_m\right) + a,$$

wo „a“ eine von der relativen Lage des Nullpunktes des Maßstabes und der Flüssigkeitsgrenze abhängige Konstante ist.

Wird dafür gesorgt, daß diese relative Lage auch bei Messungen in einem gewissen Wellenintervall unverändert bleibt, so ist „a“ in dem ganzen zu untersuchenden Wellenintervall eine konstante Größe beizulegen [1]).

Die unterstrichenen Ausdrücke sind die der Reihe nach beobachteten Knotenlagen.

Die halbe Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$, welche aus der relativen Lage der beobachteten Knoten „m“ und „$m-k$“ bestimmt wird, ist gleich

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{m\left(\frac{\lambda_1}{2} + \eta_m\right) - (m-k)\left(\frac{\lambda_1}{2} + \eta_{m-k}\right)}{k}.$$

Damit $\frac{\lambda}{2}$, unabhängig von den Werten „m“ und „$m-k$“ konstant sei, muß die Bedingung erfüllt sein

$$\eta_{m-k} + \frac{m}{k}(\eta_m - \eta_{m-k}) = \text{const} = \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda_1}{2}.$$

Daraus erhält man

$$\eta_m = \frac{m-1}{m}\left(\frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda_1}{2}\right)$$

und

$$\frac{\lambda_m}{2} = \frac{\lambda}{2} + \frac{\frac{\lambda_1}{2} - \frac{\lambda}{2}}{m}.$$

Ist eine Reihe von Bestimmungen, z. B. der sechsten Knotenlage B_6, gemacht worden, so kann daraus der Wert $\frac{\lambda_6}{2}$ nach dem Ausdruck $B_6 = 6\frac{\lambda_6}{2} + a$ erhalten werden, falls die Größe „a“ bekannt ist. Diese Größe ist aber aus Messungen in dem dispersionsfreien Teil des Spektrums zu bestimmen, weil für diesen Spektralteil $\frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda_1}{2} = \cdots \frac{\lambda_m}{2}$.

Leider ist die Bestimmung der Größe „a“ auf diesem Wege im vorliegenden Fall unmöglich, weil der größte Teil des Beobachtungsmaterials dann erhalten worden ist, als man

1) Von den sehr kleinen Abänderungen der Größe „a“, welche davon abhängen, daß die Verkürzung der Brücke (welche in „a“ einbegriffen ist) für verschiedene Wellenlängen und Dämpfungen etwas verschieden ist, soll an dieser Stelle abgesehen werden.

von der Existenz der später beobachteten Besonderheiten noch nichts vermutete.

Die Wellenlänge ist deshalb aus der relativen Lage der Knoten bestimmt worden, wobei keine genügende Vorsicht angewandt wurde, daß sich der Nullpunkt des Maßstabes relativ zu der Flüssigkeitsgrenze nicht verschöbe und die Montierung der beweglichen Brücke von einer Messung zur andern nicht verändere. Das vorhandene Material kann deshalb nur teilweise benutzt werden, wobei die Größe „a" aus Messungen, die inmitten der Dispersionsbanden liegen, zu bestimmen ist. Der Vergleich der Kurven zeigt, daß z. B. die der größeren Dämpfung entsprechende Kurve bald höher, bald tiefer, als die Kurve für kleinere Dämpfung verläuft. Daraus folgt, daß, in welcher Weise die Dämpfung von einem weiter entfernten Knoten zum ersten sich auch ändern möchte, die Größe $\frac{\lambda_1}{2} - \frac{\lambda}{2}$, wenn diese Differenz groß genug ist, für benachbarte Wellenlängen keine konstante Größe sein kann, und bald positive, bald negative Werte annehmen muß.

Wird von der Lage des ersten Knotens $\frac{\lambda_1}{2} + a$ abgezogen $\frac{\lambda}{2}$, so erhält man die Größe C, deren Änderungen auf die Größe des zu untersuchenden Einflusses zu schließen erlaubt. Es soll das Material der Tabelle II benutzt werden, die Beobachtungen sind in der Reihenfolge, wie sie ausgeführt worden sind, hingeschrieben. In Kolumne 1 der Tabelle V sind die halben Wellenlängen in Luft gegeben, in der 2. die Lagen b_1 des ersten Knotens, in der 3. die Lagen b_6 des sechsten Knotens, in der 4. die halben Wellenlängen in Wasser $\frac{\lambda}{2}$ aus der relativen Lage der Knoten bestimmt, in der 5. die Größe $\frac{\lambda_1}{2} + a - \frac{\lambda}{2} = C$, in der 7. die Größen n bei 17,0° mit Hilfe der $\frac{\lambda}{2}$ berechnet, bezüglich der in der 6. und 8. Kolumne gegebenen Größen werden die Erklärungen unten gegeben, in der 9. die Nummern, unter denen die Beobachtungen in der Tabelle II gegeben sind.

Tabelle V.

	$\frac{\Lambda}{2}$	b_1	b_6	$\frac{\lambda}{2}$	C	$\frac{\lambda_6}{2}$	n	n_6	Nr.
1	199,46	55,07	168,31	22,62	32,45	22,61	8,820	8,824	43
2	193,73	54,87	165,34	22,11	32,76	22,11	8,773	8,773	49
3	191,25	54,43	162,50	21,64	32,79	21,64	8,853	8,853	53
4	189,38	54,10	160,88	21,33	32,77	21,37	8,885	8,869	55
5	185,51	53,67	158,68	20,95	32,76	21,00	8,866	8,845	57
6	102,15	54,02	163,10	21,81	32,21	21,74	8,817	8,845	51
7	192,79	54,79	164,05	21,94	32,85	21,90	8,796	8,809	50

Die Größen C sind hinreichend konstant und man könnte die Variationen durch die Fehler bei Bestimmungen der ersten Knotenlage und durch die kleinen Verschiebungen des Nullpunktes des Maßstabes erklären. Wird für C das Mittel genommen, so erhält man $C_1 = 32{,}66$, eine Größe, die annäherungsweise gleich „a" gesetzt werden darf. Wird von den in der 3. Kolumne gegebenen Lagen des 6. Knotenpunktes $a = 32{,}66$ abgezogen und durch 6 dividiert, so werden, nach dem Ausdruck $B_6 = 6\frac{\lambda_6}{2} + a$, die Größen $\frac{\lambda_6}{2}$ erhalten, mit deren Hilfe die Brechungsindizes n_6 bei 17,0° berechnet sind. Die Größen $\frac{\lambda_6}{2}$ und n_6 sind entsprechend in den Kolumnen 6 und 8 aufgezählt. „n_6" können im Gegensatz zu „n" jetzt nur kleine systematische Fehler enthalten, weil man die Größe „a" aus dem Teile des Spektrums bestimmen mußte, wo Dispersionsbanden vorhanden sind. Der Vergleich von „n" und „n_6" führt zum Schluß, daß eine bedeutende Verletzung des Verlaufes der Kurve im vorliegenden Falle nicht beobachtet wird.

Es sei aber schon an dieser Stelle bemerkt, daß die Bestimmung der Brechungsindizes aus der relativen Lage der Knoten im Bereiche der Dispersionsbanden als prinzipiell unrichtig zu bezeichnen ist und in vielen Fällen, wie es die demnächst zu publizierenden Messungen in anderen Flüssigkeiten zeigen werden, zu ganz falschen Resultaten führen kann und deswegen aufzugeben ist.

Der Vergleich der Größen des Brechungsindex und der D.-K.

In dem Teile des Spektrums, wo Wasser keine Dispersion besitzt, ist für $n_{17,0} = 8{,}959$ $n^2_{1,70} = 80{,}26$ gefunden worden[1]).

Die D.-K. des Wassers ε ist auf Grund der Messungen von F. Heerwagen[2]) gleich $\varepsilon_{17,0} = 80{,}88$, von Turner[3]) $\varepsilon_{18,0} = 81{,}07 \pm 0{,}19$.

Der Unterschied in den Größen $n^2_{17,0}$ und $\varepsilon_{17,0}$ kann weder durch die Fehler bei den Messungen von „n", noch bei Messungen von „ε" erklärt werden. Die Verschiedenheit der Größen $n_{17,0}$

1) Diese Größe wird erhalten, wenn man das Mittel für alle Messungen bei verschiedenen Anordnungen bildet; wird das Mittel für einzelne Anordnungen genommen, so bekommt man für den Abstand zwischen den Drähten $d = 15$ mm, $n_{17,0} = 8{,}965$; $d = 10$ mm, $n_{17,0} = 8{,}958$; $d = 5$ mm, $n_{17,0} = 8{,}954$, $d = 15$ mm mit Kohle zwischen den Drähten (verstärkte Dämpfung) $n_{17,0} = 8{,}957$. Die Differenzen bei den in dieser Weise erhaltenen Mittelwerten können von kleinen systematischen Fehlern bei der Einstellung der Flüssigkeitsgrenze, wegen einer nicht ganz genau bestimmten Verkürzung der Brücke, abhängen, es ist aber sehr möglich, daß auch in diesem Teile des Spektrums der Einfluß der verschiedenen Dämpfung der Schwingungen bemerklich wird (für $d = 15$ mm hat man die kleinste Dämpfung).

2) F. Heerwagen, Wied. Ann. **48**, 35, 1893; **49**, 272, 1893.

3) B. T. Turner, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 385, 1900.

und ε wird aber verständlich, wenn man annimmt, daß bei längeren Wellen im Spektrum des Wassers Dispersionsbanden vorhanden sind. Die Punkte Nr. 1—5 der Tabelle I, die Punkte Nr. 1—3 des Tabelle II und der Punkt Nr. 1 der Tabelle III deuten tatsächlich auf eine Reihe von Dispersionsbanden auch für langsamere Schwingungen hin.

Ausführlicher ist dieser Teil des Spektrums nicht untersucht worden, und die Frage nach der Periode der Schwingungen, wo der Anfang des Spektrums des Wassers liegt, ist hiernach als eine offene zu betrachten.

Ich erfülle die angenehme Pflicht, meinem Lehrer, Prof. Dr. P. Lebedew, für das rege Interesse, das er dieser Untersuchung entgegenbrachte, Prof. Dr. N. Umoff für die Überreichung aller nötigen Hilfsmittel meinen Dank auszusprechen.

Moskau, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 16. Juni 1909.)

Über die Differentialgleichung der umkehrbaren photochemischen Reaktion.

Von A. Byk.

In einer früheren Arbeit[1]) hatte ich eine Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit (und das Gleichgewicht) bei der Photopolymerisation des Anthrazens entwickelt, die sich direkt auf den integralen Fall einer endlichen, die Strahlung vollständig absorbierenden Flüssigkeitsschicht bezog, wie sie bei Versuchen von Luther und Weigert[2]) realisiert war. Ich möchte diese Gleichung, um die zugrunde liegenden Voraussetzungen deutlicher hervorzuheben, noch einmal aus der zugehörigen, auf Volumelemente bezüglichen Differentialbeziehung herleiten. Auch wird eine solche klarer die Beziehungen der benutzten Annahme zum Massenwirkungsgesetz ergeben.

Es werde dabei entsprechend dem früheren Verfahren angenommen, daß in jedem Volumelemente, das diesmal für sich betrachtet werde, die zu chemischen Zwecken verwandte Energie der vom Anthrazen absorbierten Energie proportional sei. Es sei $dx \cdot dy \cdot dz$ (Fig. 1) das Volumelement; das Licht falle als paralleles Bündel mit der Beleuchtungsstärke $\mathcal{J}$ senkrecht auf die Fläche $dy \cdot dz$ auf. An der betrachteten Stelle der Flüssigkeit betrage in der Zeit dt die Vermehrung der Konzentration des Dianthrazens (in Molen pro ccm) dD. Dann ist in dem Volumelement die neugebildete Menge

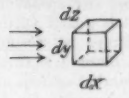


Fig. 1.

Dianthrazen $dx \cdot dy \cdot dz \cdot dD$ und die zu ihrer Bildung erforderliche Arbeit[1]):

$$A_1 = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dD \cdot \left(\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2}\right).$$

Dabei bedeuten D und A die Konzentrationen des Dianthrazens und Anthrazens, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, ε die Arbeit, welche erforderlich ist, um 2 Grammmoleküle Anthrazen von der Konzentration 1 Grammolekül in 1 ccm überzuführen in 1 Grammolekül Dianthrazen der Konzentration von ebenfalls 1 Grammolekül in 1 ccm.

Außerdem verschwindet während der Zeit dt durch freiwillige Zersetzung des Dianthrazens in der Volumeinheit an Dianthrazen die Menge $k \cdot D \cdot dt$[2]), also in dem betrachteten Volumen die Menge $dx \cdot dy \cdot dz \cdot k \cdot D \cdot dt$, welche ebenfalls gebildet werden muß. Dazu ist die Arbeit erforderlich:

$$A_2 = dx \cdot dy \cdot dz \cdot k \cdot D \cdot dt \left(\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2}\right).$$

Die Summe $A_1 + A_2$ stellt die chemisch in den Elementarvolumen verbrauchte Energie dar. Von der pro Sekunde eindringenden Lichtenergie $\mathcal{J} \cdot dy \cdot dz$ wird infolge der Absorption des Anthrazens in dem Volumelement der Betrag zurückgehalten

$$d\mathcal{J} = \beta \cdot A \cdot \mathcal{J} \cdot dx\, dy\, dz,$$

dabei ist β eine für das spezifische Absorptionsvermögen des Anthrazens charakteristische Konstante.

In der Zeit dt wird dann also die Energie absorbiert:

$$d\mathcal{J} = \beta A \mathcal{J} \cdot dx\, dy\, dz\, dt.$$

Diese soll der chemisch verbrauchten Energie $A_1 + A_2$ proportional sein. Sei α der Proportionalitätsfaktor. Dann ist:

$$dx\, dy\, dz \cdot dD \left(\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2}\right) + dx\, dy\, dz \cdot k \cdot D \cdot dt$$
$$\left(\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2}\right) = \alpha\beta\, dx\, dy\, dz\, \mathcal{J} A\, dt;$$
$$\frac{dD}{dt} = \frac{(\alpha\beta\mathcal{J}) \cdot A}{\left[\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2}\right]} - kD. \qquad (1)$$

Man sieht, daß, abgesehen von dem Faktor im Nenner des ersten Gliedes, der sich bei der nachherigen Integration als notwendig er-

1) Zeitschrift f. physikalische Chemie **62**, 454, 1908.
2) Zeitschrift f. physikalische Chemie **51**, 297, 1905; **53**, 385, 1905.

1) Byk, l. c. S. 457.
2) k bedeutet die Konstante der Dunkelreaktion: $C_{28}H_{20} \rightarrow 2\,C_{14}H_{10}$.

weist, um zu der die Erfahrungen darstellenden Gleichung (5) (siehe unten S. 482) zu gelangen, die Differentialgleichung (1) die ist, die man zu erwarten haben würde, wenn die Lichtreaktion erster Ordnung in bezug auf das Anthrazen wäre und eine der wirksamen Beleuchtungsstärke proportionale Konstante besäße[1]). Die Konzentration der lichtempfindlichen Substanz, des Anthrazens, zeigt also in der Differentialgleichung (1) einen sehr erheblichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Erst die auf die spezielle Versuchsanordnung von Luther und Weigert (vollständige Absorption in relativ dicken Schichten) bezügliche, früher benutzte, durch Integration von (1) nun abzuleitende Gleichung (5) ergibt die Reaktionsgeschwindigkeit für hohe Anthrazenkonzentrationen entsprechend der Erfahrung als merklich unabhängig von der Konzentration.

Es werde angenommen, daß alles eindringende Licht innerhalb der Flüssigkeit absorbiert wird, und die Bewegung sei eine so lebhafte, daß die Konzentration angesichts des langsamen Umsatzes im ganzen Reaktionsraum als konstant angesehen werden kann. Wir haben die Konzentrationsänderung, die unter diesen Umständen in der Gesamtflüssigkeit eintritt, zu ermitteln.

Die Lösung erfülle einen beliebig gestalteten Raum R (Fig. 2); ein Ausschnitt F von

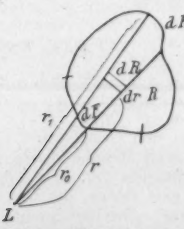


Fig. 2.

dessen Grenzfläche sei den Lichtstrahlen ausgesetzt, die Lichtquelle sei ein leuchtender Punkt L[2]). Wir betrachten den elementaren Lichtkegel, der aus der Grenzfläche F das Stück dF und aus der dem Licht abgewandten Begrenzung des Raumes R das Stück dF' herausschneidet. Sei $d\Omega$ der körperliche Winkel, unter welchem dF von L aus erscheint. Sei r_0 die Entfernung zwischen L und dF, r_1 diejenige zwischen L und dF', r die Entfernung von L, welche der dem Lichte zugewandten Begrenzung eines beliebigen Volumenelementes dR des Kegels entspricht. Das Volumenelement sei durch den Kegelmantel und zwei konzentrische Kugelflächen mit L als Mittelpunkt und der Entfernung dr voneinander begrenzt. Ist $\mathcal{J}_r$ die Beleuchtungsstärke, mit welcher das Licht auf das Volumenelement auftrifft, so wird diese infolge der Absorption innerhalb desselben um den Betrag verändert: $d\mathcal{J}_r' = -\beta \mathcal{J}_r A\, dr$. Außerdem tritt eine Verminderung $d\mathcal{J}_r''$ der Beleuchtungsstärke infolge der Ausbreitung des Lichtbündels ein, derart, daß sich die Beleuchtungsstärken umgekehrt wie die Quadrate der Entfernungen von der Lichtquelle verhalten. Es ist also, soweit diese Wirkung in Betracht kommt:

$$\frac{\mathcal{J}_{r+d}}{\mathcal{J}_r} = \frac{r^2}{(r+dr)^2};$$

$$d\mathcal{J}_r'' = \mathcal{J}_{r+dr} - \mathcal{J}_r = \mathcal{J}_r\left(\frac{r^2}{(r+dr)^2} - 1\right) =$$

$$= \frac{-2r\,dr\,\mathcal{J}_r}{(r+dr)^2} = \frac{-2\mathcal{J}_r\,dr}{r}.$$

Demnach ist die gesamte (negative) Zunahme der Beleuchtungsstärke im Volumenelement dR:

$$d\mathcal{J}_r = -\beta \mathcal{J}_r A\, dr - \frac{2\mathcal{J}_r\,dr}{r} \qquad (2)$$

$$\frac{d\mathcal{J}_r}{\mathcal{J}_r} = -\left(A\beta + \frac{2}{r}\right)dr.$$

Das gibt integriert:

$$\log \mathcal{J}_r = -A\beta r - 2\log r + \text{konst.} \qquad (3)$$

Sei beim Eintritt in die Flüssigkeit in der Entfernung r_0 von der Lichtquelle die Beleuchtungsstärke $\mathcal{J}_0$ vorhanden. Dann ist

$$\text{konst} = \log \mathcal{J}_0 + A\beta r_0 + 2\log r_0$$

und in (3) eingesetzt:

$$\log \mathcal{J}_r + A\beta r + 2\log r = \log \mathcal{J}_0 + A\beta r_0 + 2\log r_0$$

$$\log\left(\frac{\mathcal{J}_r\, r^2}{\mathcal{J}_0\, r_0^2}\right) = -A\beta(r - r_0)$$

$$\frac{\mathcal{J}_r\, r^2}{\mathcal{J}_0\, r_0^2} = e^{-A\beta(r-r_0)}$$

$$\mathcal{J}_r = \mathcal{J}_0 \frac{r_0^2}{r^2} e^{-A\beta(r-r_0)}. \qquad (4)$$

Wir berechnen die Menge Dianthrazen, die sich in dem von dem Lichtkegel erfüllten Flüssigkeitsraum während der Zeit dt bildet. Die in dem Volumenelement $dR = dr \cdot d\Omega \cdot r^2$ in der Zeit dt gebildete Dianthrazenmenge ist nach Gleichung (1)

$$\frac{(\alpha\beta\mathcal{J}_r)A\,dt}{\left(\varepsilon + RT\ln\dfrac{D}{A^2}\right)} dr \cdot d\Omega \cdot r^2 - k\,D\,dt\,dr\,d\Omega\,r^2.$$

Der Gesamtraum R kann, wenn man die

1) Siehe hierzu Nernst, Lehrb. d. theoret. Chem., 5. Aufl., S. 765.

2) Diese Bedingungen entsprechen der Versuchsanordnung von Luther und Weigert (Zeitschr. f. physikal. Chem. 51, 301, 1905).

Elemente dF genügend klein wählt, durch einen solchen ersetzt werden, in welchem die einzelnen Grenzflächen dF und dF' senkrecht zur Achse des zugehörigen Flüssigkeitskegels liegen[1]). Die gesamte innerhalb des betrachteten Flüssigkeitsfadens gebildete Menge Dianthrazen ΔD_m kann dann also einfach gebildet werden, indem man bezüglich r und r_0 bis r_1 integriert:

$$\Delta D_m = \alpha\beta\, dt\, d\Omega \int_{r_0}^{r_1} \frac{\mathcal{J}_r A r^2\, dr}{\left(\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right)} - k D\, dt\, d\Omega \int_{r_0}^{r_1} D r^2\, dr.$$

Da der Voraussetzung nach das Rühren die Ausbildung von Konzentrationsdifferenzen verhindern soll, so ist A und D von r unabhängig. Es wird daher:

$$\Delta D_m = \alpha\beta\, dt\, d\Omega \frac{A}{\left(\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right)} \int_{r_0}^{r_1} \mathcal{J}_r r^2\, dr - k D\, dt\, d\Omega \int_{r_0}^{r_1} r^2\, dr,$$

oder, wenn wir den Wert von $\mathcal{J}_r$ aus (4) einsetzen:

$$\Delta D_m = \alpha\beta\, dt\, d\Omega \frac{A}{\left(\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right)} \cdot \mathcal{J}_0 r_0^2 e^{A\beta r_0} \int_{r_0}^{r_1} e^{-A\beta r} dr - k D\, dt\, d\Omega \int_{r_0}^{r_1} r^2\, dr$$

$$= -\alpha\, dt\, d\Omega \frac{\mathcal{J}_0 r_0^2 e^{A\beta r_0}}{\left(\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right)} \int_{r_0}^{r_1} e^{-A\beta r} d(-A\beta r) - k D\, dt\, d\Omega \int_{r_0}^{r_1} r^2 dr$$

$$= +\alpha\, dt\, d\Omega \frac{\mathcal{J}_0 r_0^2 e^{A\beta r_0}}{\left(\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right)} \left[e^{-A\beta r_0} - e^{-A\beta r_1}\right] - k D\, dt\, d\Omega \int_{r_0}^{r_1} r^2\, dr$$

$$= \alpha\, dt\, d\Omega \frac{r_0^2}{\left(\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right)} \left[\mathcal{J}_0 - \mathcal{J}_0 e^{-A\beta(r_1 - r_0)}\right] - k D\, dt\, d\Omega \int_{r_0}^{r_1} r^2\, dr.$$

Da der Voraussetzung nach innerhalb der Flüssigkeit vollständige Absorption stattfindet, so verschwindet die Beleuchtungsstärke in der Entfernung r_1: $\mathcal{J}_{r_1} = \mathcal{J}_0 \frac{r_0^2}{r_1^2} e^{-A\beta(r_1 - r_0)}$ gegen diejenige in der Entfernung r_0: $\mathcal{J}_{r_0} = \mathcal{J}_0$. Da weiter $\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^2$ wegen der von Null verschiedenen Entfernung der Lichtquelle von der Flüssigkeitsoberfläche endlich ist, so wird auch $\mathcal{J}_0 e^{-A\beta(r_1 - r_0)}$ gegen $\mathcal{J}_0$ verschwinden, so daß wir erhalten:

$$\Delta D_m = \alpha\, dt\, d\Omega \frac{r_0^2}{\left[\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right]} \mathcal{J}_0 - k D\, dt\, d\Omega \int_{r_0}^{r_1} r^2\, dr.$$

Um die in dem ganzen belichteten Teile des Raumes R gebildete Menge Dianthrazen $\Delta' D_m$ zu finden, hat man über die Gesamtheit aller körperlichen Winkel $d\Omega$ zu integrieren, welche innerhalb des endlichen Kegels enthalten sind, der L zur Spitze hat und der die Oberfläche des Raumes R in der Fläche F schneidet. Man hat also

$$\Delta' D_m = \int\int \alpha\, dt \frac{r_0^2}{\left[\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right]} \mathcal{J}_0\, d\Omega - \int\int k D\, dt\, d\Omega \int_{r_0}^{r_1} r^2\, dr.$$

Das Doppelintegral ist dabei über alle Elementarkegel des genannten endlichen Kegels zu erstrecken. Setzt man die bei der Integration konstant zu haltenden Größen vor das Integral, so ergibt sich

$$\Delta' D_m = \frac{\alpha\, dt}{\left(\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right)} \int\int r_0^2 \mathcal{J}_0\, d\Omega - k D\, dt \int\int\int d\Omega \int_{r_0}^{r_1} r^2\, dr.$$

$r_0^2 \mathcal{J}_0\, d\Omega$ ist nun aber nichts anderes wie die auf das Flächenelement dF in der Sekunde fallende Lichtmenge, also $\int\int r_0^2 \mathcal{J}_0\, d\Omega$ die in der Sekunde in den Gesamtraum eindringende Lichtmenge, soweit dieselbe in das Absorptionsgebiet des Anthrazens fällt und daher zur Wirkung gelangt, eine Größe, die früher[1]) mit E_A bezeichnet wurde. Die Berechnung der in dem lichtgeschützten Teile der Flüssigkeit gebildeten Dianthrazenmenge ist in der gleichen Weise durchzuführen. Dabei fällt natürlich, da hier überall $\mathcal{J}_0 = 0$ ist, der erste Summand von $\Delta' D_m$ weg. Das zweite Glied von $\Delta' D_m$ wird

$$- k D\, dt \int\int d\Omega_d \int_{r_0}^{r_1} r^2\, dr,$$

wenn $d\Omega_d$ die Elementarkegel des Dunkelraumes bezeichnet. So wird endlich die gesamte in R in der Zeit dt neugebildete Menge Dianthrazen:

$$\frac{\alpha\, dt\, E_A}{\left[\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right]} - k D\, dt \int\int (d\Omega + d\Omega_d) \int_{r_0}^{r_1} r^2\, dr.$$

1) Von dem Einfluß der Richtung der Grenzfläche auf die Reflexion kann man absehen, da wir nur das Licht betrachten, das wirklich in die Flüssigkeit eindringt.

1) Byk, l. c., S. 457.

Wegen der gleichmäßigen Durchrührung können wir die auf die Volumeinheit bezügliche Vermehrung der Dianthrazenmenge, die Zunahme der Dianthrazenkonzentration dD, einfach dadurch bilden, daß wir den letzten Ausdruck durch das Gesamtvolumen V dividieren. Man erhält[1]), da das Doppelintegral das Gesamtvolumen von R darstellt:

$$dD = \frac{\alpha E_A dt}{V\left(\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2}\right)} - kD\,dt$$

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\alpha E_A}{V\left(\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2}\right)} - kD. \qquad (5)$$

Das ist aber nichts anderes wie die früher[2]) von mir zur Berechnung der Versuche von Luther und Weigert gebrauchte integrierte Formel, die inzwischen für Toluol als Lösungsmittel durch neue Versuche von Weigert[3]) innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler bestätigt worden ist.

1) Wäre nicht das Anthrazen selbst die lichtempfindliche Substanz, sondern irgendein aus demselben im Dunkeln bereits gebildetes, mit ihm im Gleichgewicht befindliches Produkt, etwa ein vom Dianthrazen verschiedenes Polymeres des doppelten Molekulargewichts, so würde in der Formel (1) anstatt der Konzentration des Anthrazens die Konzentration A' dieses Körpers auftreten. Dabei wäre natürlich $A' = f(A)$ eine Funktion von A. Auf die Schlußformel (5) würde dies keinen Einfluß haben, da A so gut wie $f(A)$ bei der zur Bildung von ΔD_m führenden Integration (siehe oben S. 482) wegen der vollständigen Absorption der Strahlung in der Flüssigkeit verschwindet. Man kann also aus der experimentellen Bestätigung der Formel (5) keine Schlüsse auf den chemischen Mechanismus der eigentlichen Lichtreaktion ziehen.

2) Byk, l. c., S. 458.

3) Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 853, 1909.

Institut für Theoretische Physik der Universität Berlin, Juni 1909.

(Eingegangen 12. Juni 1909.)

Über das Verhalten von Kunzit unter Einwirkung von Becquerelstrahlung.

Von Stefan Meyer.

Das violettrosa gefärbte Mineral Kunzit[1]) ist den Physikern insbesondere dadurch bekannt geworden, daß es unter dem Einfluß von β- und γ-Strahlung intensiv rosa (lachsfarben) fluoresziert.

Setzt man eine Probe davon der Bestrahlung eines starken Radiumpräparates aus, so verändert sich die Eigenfarbe.

So nahmen einige Stücke mir freundlichst von V. Goldschmidt-Heidelberg zur Verfügung gestellten Kunzits in der unmittelbaren Nähe eines Präparates von ca. 1 g nahezu reinen Radiumchlorids schon nach wenigen Tagen eine grüne Färbung an.

Im Verlaufe von etwa einer Woche hatte das Mineral ganz das Aussehen des verwandten grünen Hiddenit angenommen und weitere etwa drei Monate währende Bestrahlung änderte an dieser Farbe nichts mehr.

Von dem natürlichen Hiddenit unterscheidet sich aber der grün gewordene Kunzit dadurch, daß er nach wie vor unter dem Einflusse von Becquerelstrahlen fluoresziert. Weder — nach subjektiver Beurteilung — die Intensität der Fluoreszenzwirkung noch auch die Farbe derselben erscheinen geändert, vielmehr leuchtet im Dunkeln auch der grüne Kunzit unter dem Einfluß der β-Strahlung in lachsrosa Licht, während der natürliche Hiddenit keinerlei Fluoreszenz anzeigt.

Auch ein durch Erhitzung vollkommen entfärbter natürlicher Kunzit, den mir C. Doelter-Wien zur Bestrahlung übergab, fluoreszierte ebenso wie der ursprüngliche und nahm dann unter Bestrahlung die grüne Farbe des Hiddenit an, ohne sein Fluoreszenzvermögen zu verlieren.

Die Kunzitstücke leuchten, wenn sie vom Radiumpräparat entfernt werden, noch mehrere Stunden lang rosarot nach.

Das durch Radiumbestrahlung hervorgerufene Licht, sowie das Nachleuchten sind polarisiert, mit der Schwingungsrichtung parallel der Längsrichtung der Kunzitfaser.

Durch Bestrahlung des grün verfärbten Minerals mit Bogenlampenlicht unter Vorschaltung einer Gelbscheibe (Wärmestrahlenwirkung) wird das Aussehen in kurzer Zeit nicht merklich geändert. Bringt man das Stück jedoch auch nur etwa eine viertel bis halbe Stunde lang in den Strahlenkegel einer Projektionslampe, so verschwindet allmählich das Grün und geht durch eine farblose Zwischenstufe wieder in das ursprüngliche Violettrosa über. Wie bei der Farbenregenerierung des Bariumplatincyanürs (Röntgenschirmbelag), das durch Radiumstrahlung braun geworden, in der Sonne seine grüngelbe Farbe wiedergewinnt, oder beim Saphir, der unter Becquerelstrahlung aus Blau in Gelb sich verwandelt und unter Lichtbestrahlung wieder blau wird usf.[1]), ist hier die Wirkung den chemisch wirksamen violetten und ultravioletten Strahlen zuzuschreiben.

Man kann derart leicht, indem man ein grün verfärbtes Stück Kunzit zur Hälfte in Stanniol einwickelt und dann den freien Teil intensivem Licht aussetzt, ein Stück erhalten, das, ziemlich scharf begrenzt, zur Hälfte violettrosa, zur Hälfte grün ist.

Erwärmt man ein grün verfärbtes Stück

1) Vgl. C. Baskerville u. G. F. Kunz, Sill. journ. (Am. journ. of science) **18**, 25, 1904.

1) Vgl. hierzu die ausführlichen Untersuchungen von C. Doelter, Wien. Sitzber. **117**, 1275, 1908.

vorsichtig oberhalb eines Bunsenbrenners oder in heißem Wasser, so leuchtet es in der vorerwähnten Fluoreszenzfarbe (lachsrot) auf, während das unverfärbte (oder ins Violett zurückverfärbte) Stück bei so niedriger Temperatur — man erhält schon Wirkung mit Wasser von 35—40° C — nicht leuchtet.

Man sieht dies am besten an einem, wie beschrieben, verfertigten halb grünen, halb violetten Stück, wo sich die Grenze des Aufleuchtens deutlich zeigt. Das Licht gleicht dem durch Becquerelstrahlen hervorgerufenen Fluoreszenzlichte; es ist im gleichen Sinne polarisiert. Auch hier zeigt sich eine Weile lang entsprechendes Nachleuchten.

Man kann diese vorsichtige Erwärmung und das dadurch bewirkte Fluoreszenzphänomen mehreremal wiederholen, ohne daß die Wirkung merklich abnimmt und ohne daß sich die grüne Farbe verändert.

Wien, Juni 1909.

(Eingegangen 30. Juni 1909.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Die Edelgase.

Von Hans Happel.

Das große Interesse, das die Edelgase beanspruchen, ist zum nicht geringen Teil dem Umstand zuzuschreiben, daß das Studium dieser Stoffe für die Theorie, namentlich für die kinetische Theorie der Materie sowie für die Thermodynamik von so großer Wichtigkeit ist. Gerade in den letzten Jahren sind in dieser Hinsicht in der Untersuchung der Edelgase große Fortschritte gemacht, ich erinnere an die Ermittelung der inneren Reibung, der Wärmeleitung und Diffusion, an die Verflüssigung des Heliums und an die Entdeckung des barotropischen Zustandes, welcher bei einem Gemisch von Wasserstoff und Helium beobachtet wurde, und dadurch charakterisiert ist, daß die Dichten koexistierender Phasen gleich sind, während ihre Konzentrationen sich unterscheiden, es kann also das Gas sich im unteren Teil des Gefäßes befinden, während die Flüssigkeit oben liegt (siehe weiter unten). Von den übrigen Untersuchungen sei noch erwähnt die Koexistenz von zwei Gasphasen, eine Erscheinung, die bei einem einzigen Stoff nicht vorkommt, bei einem Gemisch aber unter geeigneten Umständen auftreten kann. Im folgenden soll es meine Aufgabe sein, einen Überblick über die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Edelgase zu geben.

I. Innere Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.

Bevor wir auf die experimentellen Arbeiten über Edelgase eingehen, die sich mit den in diesem Abschnitt zu behandelnden Problemen beschäftigen, halten wir es für angebracht, daß wir uns zunächst mit den damit zusammenhängenden theoretischen Erörterungen befassen.

Betrachtet man, wie dies in der kinetischen Theorie idealer Gase meistens geschieht, die Moleküle als kugelförmig und vollkommen elastisch, und nimmt man — außer beim Zusammenstoß — keine Kräfte zwischen den Molekülen an, so ergibt sich bekanntlich für den Reibungskoeffizienten η eines idealen Gases die Beziehung

$$\eta = k\varrho\lambda\bar{c}. \qquad (1)$$

Hier bedeutet ϱ die Dichte des Gases, $\bar{c}$ ist der Mittelwert der molekularen Geschwindigkeit, λ stellt die mittlere Weglänge dar, sie ergibt sich als unabhängig von der Temperatur, k ist ein Zahlenfaktor. Nach (1) ist, falls T und p absolute Temperatur und Druck bedeuten, η proportional mit $\sqrt{T}$ und unabhängig von p.

Es wird vielfach übersehen, daß die gewöhnliche Ableitung der Gleichung (1) keineswegs richtig ist, denn hierbei werden, wie Boltzmann[1]) schon im Jahre 1881 nachwies, Größen vernachlässigt, die von derselben Ordnung sind wie die beibehaltenen. Man kann daher, streng genommen, auch nicht aus (1) folgern, daß η in der eben angegebenen Art von den Zustandsvariabeln abhängt; denn von vornherein wäre es sehr wohl denkbar, daß die weggelassenen Terme in (1) p und beispielsweise eine von $1/2$ verschiedene Potenz von T enthalten. Man könnte nun meinen, daß sich theoretisch überhaupt nichts aussagen ließe über die Beziehung des η zu p und T. Es ist indessen H. A. Lorentz[2]) geglückt, auf Grund der gewöhnlichen — im vorangehenden erwähnten — Annahmen der kinetischen Theorie zu zeigen, daß für ein ideales Gas η in der angegebenen Weise zu den Zustandsgrößen steht. Der Gedankengang von Lorentz ist von der sonst bei der Berechnung von η benutzten Methode verschieden, dafür ist er aber auch vollkommen streng. Die Formel (1), welche sich auch aus den Betrachtungen von Lorentz ergibt, kann also als theoretisch rich-

1) L. Boltzmann, Wiener Sitzungsber., Math.-naturw. Kl., II. Abt., **81**, 117, 1880; **84**, 40 u. 1230, 1881.

2) H. A. Lorentz, Abhandlg. üb. theoret. Physik, 1. Bd., S. 72, 1906; vergl. auch L. Natanson, Phil. Magaz., May 1896, S. 385.

tig angesehen werden, nur die genaue Bestimmung des Zahlenfaktors k ist bis jetzt weder Lorentz noch irgendeinem anderen Physiker gelungen, und alle vorliegenden Berechnungen von k leiden an dem oben angegebenen Mangel.

Da, wie wir sehen werden, nach den Beobachtungen η nicht proportional $\sqrt{T}$, sondern in komplizierterer Weise von T abhängig ist, so haben Sutherland und Reinganum zur Erklärung dieser Tatsache die Annahme gemacht, daß die Moleküle Anziehungskräfte aufeinander ausüben, die sich, namentlich wenn zwei Teilchen besonders nahe kommen, geltend machen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergibt sich wieder die Formel (1), doch ist darin die Weglänge jetzt abhängig von der Temperatur. Für η findet Sutherland[1])

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{C}{T}} \sqrt{\frac{T}{273}} \qquad (2)$$

(η_0 = Reibungskoeffizient bei 0°, C ist eine empirisch zu bestimmende Konstante). Nach Reinganum[2]) dagegen wird

$$\eta = \eta_0 e^{c\left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T}\right)} \sqrt{\frac{T}{273}}, \qquad (3)$$

wo wiederum c eine den Beobachtungen zu entnehmende Konstante ist, welche ebenso wie die Größe C bei Sutherland mit der Anziehung der Moleküle zusammenhängt. Vernachlässigt man höhere Potenzen von $c\left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T}\right)$, so werden beide Formeln identisch. Ob die Formeln (2) und (3) ihrer Ableitung nach auch dann noch gelten, wenn $\frac{C}{273}$ bezw. $\frac{c}{273}$ nicht klein ist, erscheint uns zweifelhaft.

Es sei ferner noch erwähnt, daß man vielfach die Abhängigkeit des η von der gewöhnlichen Temperatur $t = T - 273$ durch die empirisch angenommene Formel

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)^n \qquad (4)$$

darstellt, wo der Wert der Zahl n durch das Experiment geliefert wird. Für verschiedene Temperaturen ergeben sich jedoch verschiedene Werte für n, so daß n nicht konstant ist. Der Unterschied dieser Größe gegen $\frac{1}{2}$ bildet ein Maß für die Abweichung der ursprünglichen Theorie, da hiernach $n = \frac{1}{2}$ ist.

1) Die Sutherlandsche Theorie ist in: O. E. Meyer, Kinetische Theorie, 2. Aufl., 1899, dargestellt.
2) M. Reinganum, Ann. d. Phys. 10, 334, 1903.

Auch eine in jeder Hinsicht befriedigende Theorie der Wärmeleitung fehlt zurzeit. Immerhin läßt sich auch hier nach dem Vorgang von H. A. Lorentz[1]) zeigen, daß die gewöhnliche für den Reibungskoeffizienten L idealer Gase ohne Berücksichtigung der Anziehungskräfte abgeleitete Formel:

$$L = k_1 \varrho \lambda \bar{c} c_v = \frac{k_1}{k} \eta c_v \qquad (5)$$

(c_v = spezifische Wärme bei konstantem Volumen) richtig ist; doch ist auch hier der Zahlenfaktor k_1 noch nicht in einwandfreier Weise ermittelt, denn die vorliegenden Berechnungen sind unrichtig, wie Boltzmann[2]) zeigte. Experimentell wird die Abhängigkeit des L von der Temperatur durch die empirische Formel

$$L = L_0 (1 + \gamma t) \qquad (6)$$

dargestellt, wobei L_0 den Wert von L bei 0° darstellt und die Konstante γ sich durch die Beobachtungen bestimmt.

Analog wie bei den vorangegangenen Problemen werden auch bei der kinetischen Berechnung des Diffusionskoeffizienten D Glieder vernachlässigt, die von derselben Größenordnung sind wie die ausschlaggebenden. Nach der Theorie von Stefan[3]) ist D vom Mischungsverhältnis beider Gase unabhängig, während nach der Theorie von O. E. Meyer[4]) D in nicht unbeträchtlichem Maße damit variiert.

Ebenso wie bei der inneren Reibung, so hat Sutherland[5]) auch bei der Wärmeleitung und Diffusion die Abhängigkeit der betreffenden Koeffizienten L und D von der Temperatur für den Fall ermittelt, daß sich die Anziehungskräfte bemerkbar machen. Für L insbesondere ergibt sich, daß es in derselben Weise von T abhängt wie $c_v \eta$, so daß $\frac{L}{c_v \eta}$ für alle Temperaturen den gleichen Wert hat.

Im vorangegangenen wurden die Moleküle durchweg als harte elastische Kugeln angesehen. Bekanntlich haben Maxwell und Boltzmann auch die Vorstellungen weiter ausgebildet, wonach die Moleküle Kraftzentra sind, zwischen denen eine der — 5. Potenz proportionale Abstoßung besteht. Unter dieser Annahme läßt sich die innere Reibung, Wärmeleitung und Diffusion exakt berechnen[6]).

Wir wollen nun auf die experimentellen Arbeiten eingehen. Was die Bestimmung des

1) H. A. Lorentz, l. c.
2) L. Boltzmann, l. c.
3) J. Stefan, Wiener Sitzungsber., Math.-naturw. Kl., II. Abt., 63, 63, 1871; 65, 323, 1872.
4) O. E. Meyer, Kinet. Theorie der Gase, 2. Aufl. Siehe die Abschnitte über Diffusion.
5) Die Sutherlandsche Theorie ist in O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., dargestellt.
6) L. Boltzmann, Gastheorie, I. Bd., III. Abschn., 1896. Auf S. 201—203 werden die im Text erwähnten Annahmen etwas modifiziert.

Reibungskoeffizienten von Gasen betrifft, so hat man sich in der letzten Zeit meistens der Transpirationsmethode bedient, bei welcher man die Substanz aus einer Kapillaren ausströmen läßt und die Ausflußmenge mißt. η wird dann nach der Poiseuilleschen Formel ermittelt. Es sei gleich bemerkt, daß sämtliche bis jetzt vorliegende Beobachtungen über den Reibungskoeffizienten von Edelgasen nach dieser Methode ausgeführt sind.

Der erste, der die innere Reibung von Edelgasen untersuchte, war Lord Rayleigh[1]). Er bestimmte η für Argon und Helium, die Messungen geschahen, und zwar bei jedem dieser Stoffe, bei Zimmertemperatur und bei 100°.

Die Beobachtungen von Lord Rayleigh mit Argon und Helium wurden im Halleschen Institut von H. Schultze[2]) wiederholt, der auf einige Fehlerquellen des englischen Physikers aufmerksam macht. Schultze stellte nach einer von Ramsay und Travers angegebenen Methode zwei Portionen Argon dar, die er als Argon I und Argon II unterscheidet. Beide Mengen enthielten, wie die spektroskopische Untersuchung ergab, etwas Stickstoff als Verunreinigung, und zwar Argon I $2^1/_3$, Argon II dagegen nur $^1/_2$ Volumprozente. Für jede der zwei Argonmengen bestimmte Schultze den Reibungskoeffizienten bei Zimmertemperatur, bei 100° und bei 184° und ermittelte aus seinen Beobachtungen auch die Werte von C und n der Formeln (2) und (4). Das von Schultze benutzte Helium war aus Monazitsand gewonnen, es enthielt noch geringe Mengen Neon als Beimengung (1,25 Volumprozente). Die Bestimmung von η geschah mit demselben Apparat, der bei Argon benutzt wurde, und die Untersuchung wurde bei denselben Temperaturen wie dort durchgeführt.

In der folgenden Tabelle stellen wir die Resultate von Schultze für Helium zusammen.

t	$\eta \cdot 10^7$ im abs. Maß	n	C
15,3	1969	0,6852	
99,6	2348	0,6771	80,3
184,6	2699		

Bei Argon stimmen die Daten von Schultze durchweg mit denen von Lord Rayleigh gut überein, die Werte für η bei gewöhnlicher Temperatur beispielsweise weichen um noch nicht 1 Proz. voneinander ab. Bei Helium dagegen differieren die Beobachtungen beider über η bei 15° um 12 Proz., was vielleicht durch Unreinheit des von Lord Rayleigh benutzten Heliums zu erklären ist, aber die Werte für n, bei dessen Bestimmung Lord Rayleigh ebenso wie Schultze reines Helium gebrauchte, stimmen recht gut überein.

Schultze prüfte die Formel (2), sie bewährte sich bei beiden Gasen vorzüglich. Es scheint uns indessen wünschenswert, wenn bei einem Stoffe Beobachtungen über η innerhalb eines noch größeren Temperaturintervalls, als es bis jetzt geschah, vorgenommen werden und Gleichung (2) damit verglichen wird. Sind T_2 und T_1 die äußersten Temperaturen des Intervalls, so ist es wegen des Gesetzes der korrespondierenden Zustände, das sich auch auf Reibung anwenden läßt[1]), vorteilhaft, daß man das Gas so wählt, daß die zu T_2 und T_1 gehörigen reduzierten Temperaturen t_2 und t_1 möglichst stark differieren, dies ist dann der Fall, wenn die kritische Temperatur sehr klein ist, was bei Helium zutrifft.

Im Halleschen Institut ist ferner von P. Tänzler[2]) die innere Reibung von 10 Gemischen von Argon und Helium gemessen und auch die Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Durch Interpolation läßt sich aus den Beobachtungsdaten η für jede beliebige Konzentration berechnen. Zur Kontrolle wurde dabei auch die innere Reibung von reinem Argon nochmals gemessen, es ergaben sich Zahlen, die mit denen von Schultze recht gut übereinstimmen. Tänzler fand ferner, daß für jedes der untersuchten Gemische die Sutherlandsche Formel gültig ist, die Konstante C wurde bei dieser Prüfung für jede Mischung besonders bestimmt.

Für Argon und Helium ist ferner der Wärmeleitungskoeffizient L ermittelt worden, die Beobachtungen, welche von W. Schwarze[3]) nach der Schleiermacherschen Methode ausgeführt wurden, geschahen für jedes der zwei Gase bei zwei verschiedenen Temperaturen, so daß sich auch die Konstante γ der Formel (6) berechnen ließ. Außerdem liegt bei Argon noch eine Bestimmung der Konstanten L bei Zimmertemperatur vor, welche von O. Mehlß[4]) herrührt. Sein Resultat stimmt mit dem von W. Schwarze gut überein, doch dürfen die Beobachtungen des letzteren wahrscheinlich auf größere Genauigkeit Anspruch machen.

Da nach Formel (5) $\frac{L}{\eta c_v}$ gleich einer Konstanten $\frac{k_1}{k}$ ist, so hat W. Schwarze ihren Wert ermittelt aus den beobachteten Werten von η

1) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Society London, **59**, 198, 1896; **66**, 68, 1900; **67**, 137, 1900.
2) H. Schultze, Ann. d. Phys. **5**, 140, 1901; **6**, 302, 1901.
1) H. Kamerlingh Onnes, Archives Néerland. **30**, 101, 1897; L. Natanson, l. c.
2) P. Tänzler, Berichte der deutschen phys. Gesellsch., Verhandlgn. S. 222, 1906.
3) W. Schwarze, Ann. d. Phys. 11, 303, 1903.
4) O. Mehlß, Diss. Halle 1902.

und L; c_v berechnet sich aus den bekannten Relationen $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}667$ und $c_p - c_v = R$ (c_p = spezifische Wärme bei konstantem Druck, R = Gaskonstante). Bei Argon liegt überdies eine von Dittenberger[1]) herrührende Beobachtung über die spezifische Wärme c_p vor, aus welcher $c_v = \frac{c_p}{1{,}667} = 0{,}0740$ folgt, was mit der Theorie gut übereinstimmt. In der folgenden Tabelle findet man die von Schwarze berechneten Werte für $\frac{L}{\eta\, c_v}$ bei 0°[2]), die Werte für 100° habe ich hinzugefügt.

	$\frac{L_0}{\eta_0 c_v}$	$\frac{L_{100}}{\eta_{100} c_v}$
Argon	2,50	2,42
Helium	2,38	2,51

Da der Theorie nach bei harten elastischen Molekülen ohne Anziehungskräfte c_v konstant ist und L in derselben Weise von T abhängt wie η, so muß $\frac{L_0}{\eta_0 c_v} = \frac{L_{100}}{\eta_{100} c_v}$ sein. Nach der Tabelle scheint dies genähert zuzutreffen, doch sind zur sicheren Entscheidung dieser Frage noch weitere Experimente unbedingt notwendig. Der Theorie nach, wieder unter denselben Voraussetzungen wie eben, ist $\frac{L}{\eta\, c_v} = 1{,}6027$[3]), allerdings sind hierbei Größen vernachlässigt, die von derselben Ordnung sind, wie die beibehaltenen Glieder. Den Beobachtungen zufolge scheint der oben angegebene Wert 1,6027 bei mehratomigen Gasen genähert zuzutreffen, diese Übereinstimmung muß indessen als zufällig bezeichnet werden. Da bei einatomigen Stoffen $\frac{L}{\eta\, c_v}$ nach der Tabelle etwa gleich 2,5 ist, so folgt, daß dieser Ausdruck höchstwahrscheinlich vom Verhältnis der spezifischen Wärmen abhängig ist. Betrachtet man die Moleküle als Kraftzentra mit einer der -5. Potenz der Entfernung proportionalen Abstoßung, so läßt sich in strenger Weise zeigen, daß für alle Temperaturen $\frac{L}{\eta\, c_v} = 2{,}50$ ist[4]), was mit den Beobachtungen bei einatomigen Substanzen nahe übereinstimmt, aber die Abhängigkeit der Größen L und η von T ist jetzt der Theorie nach eine andere, als den Messungen zufolge.

Es sei noch erwähnt, daß kürzlich auch für vier verschiedene Gemische von Argon und Helium die Wärmeleitfähigkeit von J. Wachsmuth[1]) ermittelt ist. Die Untersuchungen, welche nach der Schleiermacherschen Methode erfolgten, beziehen sich sämtlich auf 0°.

Um den Diffusionskoeffizienten D zu ermitteln, teilt man ein gerades, vertikal gestelltes Rohr von überall gleichförmigem Querschnitt durch einen Schieber oder Hahn in zwei gleiche Teile. Nachdem die Gase in das Rohr eingeführt sind, das eine in die untere, das andere in die obere Hälfte, öffnet man den Hahn und läßt beide Stoffe ineinander diffundieren. Nach einiger Zeit wird der Diffusionsvorgang unterbrochen und die Mengen beider Gase in beiden Rohrteilen ermittelt. Ist p_1 der Partialdruck des einen Stoffs und fällt die x-Achse in die Achse des Rohrs, dessen Länge a sei, so gilt, wie bekannt, während der Diffusion die Gleichung $\frac{\partial p_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}$, aus der sich durch Integration p_1 für jede Stelle x und für jede Zeit t berechnet. Hieraus ergibt sich schließlich der Quotient der Differenz und Summe der Mengen u und o des Gases in der unteren und oberen Rohrhälfte, also die Größe $\frac{u-o}{u+o}$ und zwar findet man, da u und o proportional $\int_0^{\frac{a}{2}} p_1\, dx$ bezw. $\int_{\frac{a}{2}}^{a} p_1\, dx$ sind:

$$\frac{u-o}{u+o} = \frac{8}{\pi^2}\left[e^{-\frac{\pi^2}{a^2}Dt} + \frac{1}{9}e^{-\frac{9\pi^2}{a^2}Dt} + \cdots\right].$$

Diese Gleichung gilt allerdings nur, falls D unabhängig von x ist, unter dieser Voraussetzung läßt sich aus ihr D ermitteln, da u und o experimentell bestimmt werden.

In dieser Weise hat R. Schmidt[2]) die Diffusion von Argon und Helium bei Zimmertemperatur gemessen. Er benutzte hierbei noch einen zweiten Apparat, welcher genau so eingerichtet war wie der erste, nur befand sich der Hahn nicht in der Mitte, also bei $\frac{a}{2}$, sondern an der Stelle $\frac{3}{4}a$. Ist D unabhängig von x, und also auch vom Mischungsverhältnis, so läßt es sich jetzt in analoger Weise wie oben ermitteln und beide Apparate müssen den gleichen Wert für D liefern. Schmidt fand, daß die beiden so erhaltenen Daten für D eine

1) Dittenberger, Diss. Halle 1897.

2) Bei Helium ist der von Schwarze für $\frac{L}{\eta_0 c_v}$ angegebene Wert etwas größer als der, welcher sich in der Tabelle findet. Vermutlich rührt dies daher, daß Schwarze bei der Ermittelung von c_v ein kleiner Rechenfehler passiert ist.

3) Wegen der Berechnung dieser Zahl sei auf die betreffenden Abschnitte in O. E. Meyer, Kinet. Theorie der Gase, verwiesen.

4) L. Boltzmann, Vorlesg. üb. Gasth., I. Teil, S. 180, 1896.

1) J. Wachsmuth, diese Zeitschr. **9**, 235, 1908.

2) R. Schmidt, Ann. d. Phys. **14**, 801, 1904.

kleine Differenz von etwa 1,3 Proz. aufweisen, der Unterschied ist nur gering, übersteigt aber doch etwas die Beobachtungsfehler. Immerhin trifft die Annahme, daß D vom Mischungsverhältnis unabhängig ist, genähert zu, womit die O. E. Meyersche Theorie der Diffusion widerlegt ist. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur ist bei Edelgasen noch nicht ermittelt.

Außer dem eben angegebenen Fall der Diffusion wurde von Donnan[1]) noch eine andere Art derselben, welche man als Effusion bezeichnet, untersucht. Man versteht darunter die Bestimmung der Ausflußzeit eines Gases, das aus einem Gefäß strömt. Donnan ließ das Gas durch eine kleine Öffnung in ein sehr großes Gefäß fließen, das vorher evakuiert war. Die Versuche wurden mit Argon, Helium sowie mit einigen mehratomigen Gasen angestellt. Nimmt man an, daß der Ausfluß isotherm vor sich gehe, so läßt sich sowohl kinetisch als auch aus den Grundgleichungen der Aeromechanik ableiten, daß die Quadrate der Ausflußgeschwindigkeiten zweier idealer Gase sich umgekehrt wie ihre Dichten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur verhalten. Betrachtet man dagegen das Ausfließen idealer Gase als adiabatischen Vorgang, so gelangt man zu einem etwas anderen Gesetz, wie schon Weisbach zeigte und neuerdings Hugoniot[2]) und gleichzeitig Osborne Reynolds[3]), die beiden letzteren gingen jedoch noch zu weiteren anschließenden Untersuchungen über. Die Resultate dieser drei Forscher stimmen überein. Parenty[4]) dagegen, welcher sich ebenfalls mit dem Problem der Effusion beschäftigte, erhielt eine andere Beziehung. Aus diesen Untersuchungsergebnissen leitete Donnan Formeln für die Ausströmungszeiten zweier Gase ab, welche jedoch bei Argon und Helium mit seinen experimentellen Ergebnissen nicht genau übereinstimmen, auch bei mehratomigen Gasen treten kleine Abweichungen auf. Ebenso bewährte sich die ursprüngliche Theorie nicht in jeder Hinsicht, welche sich auf die Annahme eines isothermen Vorgangs gründet[5]).

II. Isothermenbestimmungen, Verhalten zum Gesetz der korrespondierenden Zustände, Zustandsgleichung einatomiger Stoffe, Verflüssigung von Helium, barotropische Zustände, Koexistenz von zwei Gasphasen.

Die eingehendsten Beobachtungen über die Ermittlung der Isothermen sowie der Dampfdruckkurven von Edelgasen rühren von Ramsay und Travers[1]) her. Die Isothermenbestimmungen wurden mit Argon, Krypton, Xenon, Helium und Neon vorgenommen, während die Dampfdrucke nur für die drei zuerst genannten Stoffe ermittelt wurden. Für beide Untersuchungen wurde derselbe Apparat benutzt, eine kurze Beschreibung der Versuchsanordnung wird vielleicht nicht ohne Interesse sein, wir wollen jedoch hierbei von den prinzipiell unwesentlichen Teilen des Apparates absehen.

Ein horizontal gestelltes Eisenrohr E (Fig. 1)

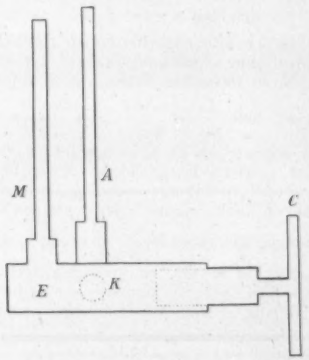


Fig. 1.

ist mit zwei Ansätzen versehen (der eine an der Oberseite von E, der andere an der Seite bei K), in die vertikal nach oben gestellte Röhren befestigt sind. Die eine dieser Röhren A enthält die Substanz S, deren Isothermen bezw. Dampfdrucke zu messen sind, die andere Röhre M enthält Luft. Diese sowie die zu untersuchende Substanz wird durch Quecksilber abgesperrt, das sich in dem unteren Teil der Röhren A und M sowie in dem Eisenrohr E befindet. Durch Drehen an einer Schraube C kann bewirkt werden, daß sich ein zylinderförmiger Kolben weiter in E hineinschiebt, wodurch auf das Quecksilber ein Druck ausgeübt wird, dieses steigt dabei in M und A in die Höhe und preßt die Luft sowie die Versuchssubstanz S zusammen.

Die höchsten Drucke, welche in dieser Weise bei der Bestimmung der einzelnen Isothermen

1) Donnan, Phil. Mag. (5) **49**, 423, 1900.
2) Hugoniot, Ann. de chim. et de phys. (6) **9**, 375, 1886.
3) Osborne Reynolds, Phil. Mag. (5) **21**, 185, 1886.
4) Parenty, Ann. de chim. et de phys. 1, 1896; 289, 1897.
5) Dies wurde bereits vor Donnan von Ramsay und Collie experimentell gezeigt, und zwar für Argon und Helium.

1) W. Ramsay u. M. W. Travers, Zeitschr. f. phys. Chemie **38**, 641, 1901.

auf S ausgeübt wurden, waren im allgemeinen etwa 100 Atmosphären. Um der Substanz die gewünschte Temperatur zu geben, umgibt man A mit einer weiteren Röhre, in der sich die Dämpfe von einer unter konstantem Druck siedenden Flüssigkeit befinden. Die Temperaturen, bei denen die Isothermenbestimmungen durchgeführt wurden, waren für jedes Gas 11,2° und 237,3°, die letztere Temperatur wurde durch Chinolin, das unter Atmosphärendruck siedete, hergestellt. Zur Messung des Druckes diente das Rohr M mit der darin befindlichen Luft als Manometer. Bei der Berechnung des Druckes mußte der Höhenunterschied des Quecksilbers in M und A berücksichtigt werden, sowie die Abweichung der Luft vom Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz, welche durch Amagat genau bestimmt ist. Zur Konstanthaltung der Temperatur war M mit einem weiteren Rohr umgeben, das von Wasser durchflossen wurde. Zur Ermittlung des Volumens von S war die Röhre A sorgfältig graduiert.

Bei der Bestimmung der Dampfdruckkurve wurden die Drucke in derselben Weise wie eben hervorgebracht und gemessen. Die höchsten Drucke, denen die Substanz S hierbei unterworfen wurde, betrugen etwas weniger als 60 Atmosphären. Da die Temperaturen, bei denen die Messungen ausgeführt wurden, im allgemeinen tiefe waren (die niedrigste betrug −196°), so wurde das Rohr A zweimal rechtwinklig umgebogen und nach und nach mit verschiedenen verflüssigten Gasen in Berührung gebracht, man hat dabei zu beachten, daß das Quecksilber von den kalten Stellen von A ferngehalten wird, damit es nicht erstarrt. Die Temperaturen wurden teils mit einem Platinthermometer in Verbindung mit einem Callendarregistrator, teils mit einem Wasserstoffthermometer gemessen. Die kritische Temperatur konnte bei Argon, Krypton und Xenon direkt gemessen werden, ebenso der kritische Druck bei Krypton, bei den zwei anderen Stoffen wurde er auf Grund der Ramsay-Youngschen Regel gefunden. Die Werte für die absolute kritische Temperatur sind bei Argon 155,6; bei Krypton 210,5; bei Xenon 287,8.

Zur Bestimmung sehr kleiner Dampfdrucke wurde übrigens ein anderer Apparat benutzt, wegen dessen Beschreibung wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Bei der Bestimmung der Dampfdrucke von Argon, Krypton und Xenon gingen diese Elemente häufig in den festen Zustand über, und es gelang Ramsay und Travers, die Schmelzpunkte der drei Stoffe zu beobachten.

Bereits einige Jahre, bevor Ramsay und Travers ihre Untersuchungen begannen, hatte Olszewski[1]) die Dampfdruckkurve sowie den kritischen Druck und die kritische Temperatur für Argon ermittelt, auch die Temperatur des Gefrierpunkts wurde von ihm beobachtet. Seine Resultate stimmen befriedigend mit denen der englischen Forscher überein.

Bei Neon haben Travers und Jaquerod[2]) die Dampfspannungen von festem Neon bei den zwei Temperaturen 15,65° und 20,4° abs. gemessen, diese tiefen Temperaturen wurden durch flüssigen Wasserstoff hervorgebracht. Aus ihren Versuchen folgern Travers und Jaquerod, daß die kritische Temperatur von Neon unterhalb 60° abs. liegt.

In ihrer oben erwähnten Arbeit haben Ramsay und Travers für verflüssigtes Argon, Krypton und Xenon auch das spezifische Volumen bestimmt und zwar standen dabei die drei Stoffe in Berührung mit ihrem gesättigten Dampfe, die Temperatur war etwa gleich der des Siedepunktes. Die Resultate können indessen wohl kaum Anspruch auf große Genauigkeit machen. Das gleiche gilt von der von Olszewski[3]) ermittelten Dichte für flüssiges Argon, welche von der entsprechenden Zahl der englischen Forscher nicht unbeträchtlich abweicht. Vor einigen Jahren ist indessen von Baly und Donnan[4]) die Dichte von verflüssigtem Argon, das sich in Koexistenz mit seinem Dampf befand, in genauerer Weise gemessen und auch die Abhängigkeit von der Temperatur im Intervall von 84°—90° absolut bestimmt.

Bezüglich der Temperaturmessung sei noch erwähnt, daß bis vor einigen Jahren Wasserstoff als die beste thermometrische Substanz angesehen wurde. Es ist indessen festgestellt, daß dieses Gas bei sehr hohen Temperaturen Glas, Porzellan und selbst Kieselsäure reduziert, so daß hier seiner Anwendung Grenzen gesetzt sind[5]). Andererseits ist man neuerdings bis zu so tiefen Temperaturen vorgedrungen, bei denen Wasserstoff nicht mehr den idealen Gasgesetzen gehorcht. Da Helium chemisch inaktiv ist und selbst bei sehr tiefen Temperaturen noch als vollkommenes Gas angesehen werden kann, so eignet es sich für ein Gasthermometer viel besser als irgendeine andere Substanz. Bei mittleren Temperaturen stimmen die Angaben von Helium- und Wasserstoffthermometern sehr gut überein. Travers und

1) K. Olszewski, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 380, 1895.
2) M. W. Travers u. A. Jaquerod, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 435, 1903.
3) Olszewski, l. c.
4) Baly u. Donnan, Journ. of the chem. Soc. Trans. Vol. LXXXI, Part. II, S. 907, 1902.
5) M. W. Travers u. A. Jaquerod, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 385, 1903.

Jaquerod[1]) bestimmten den Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Volumen für Helium und Wasserstoff. Beide sind genau gleich nämlich gleich 0,00366255, hieraus folgt, daß der absolute Nullpunkt bei $-273{,}03^0$ liegt. Dies stimmt jedoch nur genähert mit den Untersuchungen von Kamerlingh Onnes[2]), welcher aus seinen Beobachtungen bei Wasserstoff für den absoluten Nullpunkt den Wert $-273{,}10$ ableitete.

Aus den Beobachtungen von Ramsay und Travers, Olszewski, Baly und Donnan ergeben sich einige Folgerungen, welche wohl nicht ohne Interesse sein dürften. Wir müssen jedoch, bevor wir darauf eingehen, erst etwas weiter ausholen. Bekanntlich fallen, wie van der Waals zuerst zeigte, die reduzierten Isothermen- und Grenzkurven der drei- und mehratomigen Stoffe, bei denen keine Assoziationen auftreten, genähert zusammen[3]). Es ist, mit Rücksicht auf eine kürzlich aufgestellte Behauptung, nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß das Gesetz der korrespondierenden Zustände und Grenzkurven auch dann gilt, wenn die kritischen Daten der betreffenden Substanzen stark voneinander abweichen. In der folgenden Tabelle findet man für eine Reihe von Stoffen die absolute kritische Temperatur T_k und den kritischen Druck p_k angegeben.

	Kohlensäure	Isopentan	Äther
T_k	304,5	460,8	467,4
$p_{k(\mathrm{Atm.})}$	72,9	32,9	35,6
	Chloroform	Benzol	Jodbenzol
T_k	553	561,5	721
$p_{k(\mathrm{Atm.})}$	54,9	47,9	44,6

Die kritischen Temperaturen schwanken zwischen $304{,}5^0$ und 721^0 und die kritischen Drucke liegen zwischen 32,9 und 72,9 Atmosphären. Es sind also recht beträchtliche Unterschiede vorhanden, trotzdem korrespondieren diese Stoffe vorzüglich.

Zeichnet man die reduzierte Dampfdruckkurve für die einatomigen Substanzen Argon, Krypton und Xenon, so ergibt sich, wie ich[4]) zuerst zeigte, daß sie bedeutend abweicht von der der mehratomigen Stoffe, wie Äther usw. und ferner folgt, daß die reduzierte Dampfdruckkurve der drei eben genannten Edelgase nahe zusammenfällt, diese drei Körper korrespondieren also miteinander. Für Quecksilber sind zwar die kritischen Daten noch nicht beobachtet, es gelang mir aber trotzdem zu zeigen, daß dieser Stoff mit den Edelgasen korrespondiert und den kritischen Druck und die kritische Temperatur von Quecksilber zu bestimmen. Die übrigen einatomigen Substanzen sind noch zu wenig untersucht, so daß sich über ihr Verhalten mit Sicherheit nichts aussagen läßt. Die zweiatomigen Körper Kohlenoxyd, Sauerstoff, Stickstoff und Chlorwasserstoff scheinen wenigstens in bezug auf das Gesetz der korrespondierenden Grenzkurve eine Mittelstellung einzunehmen zwischen den bis jetzt untersuchten einatomigen Substanzen einerseits und den drei- und mehratomigen andererseits, welche mit Äther korrespondieren[1]).

In einer weiteren Arbeit zeigte ich[2]), daß die von Boltzmann, Jäger, van der Waals jun. sowie von mir verbesserte van der Waalssche Gleichung die Beobachtungen bei den oben genannten einatomigen Körpern nicht nur qualitativ, sondern quantitativ genau darstellt. Sowohl die Isothermen als auch die Dampfdruckkurven werden gut wiedergegeben, woraus die Richtigkeit der van der Waalsschen Vorstellungen folgt, nur bei flüssigem Quecksilber und zwar nur bei sehr tiefen reduzierten Temperaturen müssen diese modifiziert werden. Das eben Gesagte kann allerdings nur dann als sicher gelten, wenn im Zustandsdiagramm die vorliegenden Messungen der betreffenden Stoffe kein unbeträchtliches Gebiet einnehmen. Dies ist in der Tat der Fall, wie ich zeigte.

Der größte Erfolg, welcher in der letzten Zeit auf dem Gebiet der tiefen Temperaturen zu verzeichnen ist, besteht in der Verflüssigung von Helium, welche Kamerlingh Onnes am 10. Juli 1908 im Leidener Laboratorium gelang. Freilich sind schon vorher zahlreiche Versuche unternommen worden, um dieses Ziel zu erreichen, aber alle waren ohne Erfolg.

Bereits 1895 versuchte Olszewski[3]) in Krakau Helium zu verflüssigen. Das Gas befand sich im Glasrohr eines Cailletetschen Apparates und war von flüssigem Sauerstoff umgeben, der unter vermindertem Druck siedete, wodurch das Helium auf eine Temperatur von etwa -210^0 abgekühlt wurde. Bei einem andern Versuche wurde flüssige Luft statt des Sauerstoffs benutzt. Durch den Cailletetschen Apparat wurde ein Druck von über 120 Atmosphären auf das Helium ausgeübt, der dann plötzlich auf eine Atmosphäre entspannt wurde, wodurch die Temperatur von Helium noch mehr erniedrigt wurde, aber keine Spur einer Ver-

1) l. c.

2) H. Kamerlingh Onnes, Comm. from the phys. laboratory Leiden. No. 102, S. 13. In dieser Arbeit geht der Verfasser auch auf die Unterschiede ein, die das Heiumthermometer gegenüber der absoluten Skala aufweist.

3) Es sei auch hier hingewiesen auf die interessante Ableitung dieses Satzes, welche Kamerlingh Onnes gab. Arch. Néerland. **30**, 101, 1881.

4) H. Happel, Ann. d. Phys. **13**, 340, 1904.

1) H. Happel, diese Zeitschr. **8**, 204, 1907.

2) H. Happel, Ann. d. Phys. **21**, 342, 1906.

3) K. Olszewski, Wied. Ann. **59**, 184, 1896.

flüssigung wurde bemerkt. 1905 wiederholte Olszewski[1]) diesen Versuch, die Abkühlung wurde aber jetzt durch flüssigen Wasserstoff erzielt, wodurch die Temperatur von Helium bis auf -259^0 sank. Der Druck, dem das Helium ausgesetzt wurde, war 180 Atmosphären. Auch als er auf Atmosphärendruck erniedrigt wurde, blieb Helium gasförmig.

Außer Olszewski beschäftigten sich noch Dewar[2]) sowie Travers und Jaquerod[3]) mit der Verflüssigung von Helium, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. Die Versuchsanordnung dieser Physiker war im Prinzip nicht verschieden von der eben beschriebenen, welche in Krakau benutzt wurde. Aus diesen Untersuchungen ergab sich mit Sicherheit, daß die kritische Temperatur von Helium eine außerordentlich tiefe sein muß, Dewar schätzt sie auf etwa 8^0 abs.

Aus dem Vorangehenden folgt, daß man zur Verflüssigung von Helium in anderer Weise vorgehen muß. Das einzige Mittel, das zum Ziel führen kann, besteht darin, daß man das Gas den Joule-Kelvin-Effekt erleiden läßt, wie dies in den Apparaten von Linde und Hampson zur Verflüssigung der Luft geschieht, sowie in denen, die Dewar, Kamerlingh-Onnes, Travers und Olszewski zur Verflüssigung von Wasserstoff konstruierten. Unter Benutzung der van der Waalsschen Gleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

folgt bei Vernachlässigung von höheren Potenzen von $\frac{1}{v}$, daß, wenn ein komprimiertes Gas dem Joule-Kelvin-Effekt unterworfen wird, hierbei eine Abkühlung oder Erwärmung eintritt, je nachdem

$$RTb - 2a < 0 \text{ oder } > 0 \text{ ist.}$$

Also nur wenn T unterhalb der sogenannten Inversionstemperatur liegt, die durch $T_i = \frac{2a}{Rb}$ gegeben ist, findet eine Abkühlung statt. Da, falls T_K die absolute kritische Temperatur bedeutet, $T_K = \frac{8a}{27Rb}$ ist, so folgt

$$T_i = \frac{27}{4} T_K{}^4).$$

Die Inversionstemperatur ist also um so niedriger, je kleiner die kritische Temperatur ist. Will man also Helium durch Anwendung des Joule-Kelvin-Effekts verflüssigen, so muß man das Gas vorher auf irgendeine andere Weise abkühlen, und zwar unterhalb der Inversionstemperatur, also unterhalb $\frac{27}{4} T_K$. Dies ist auch bei der Verflüssigung von Wasserstoff zu beobachten, da seine kritische Temperatur ebenfalls sehr klein ist.

Wird indessen ein Gas nur wenig unterhalb T_i abgekühlt, so ist die beim Joule-Kelvin-Effekt eintretende Temperaturerniedrigung sehr klein. Es empfiehlt sich daher, das Gas vorher auf eine noch tiefere Temperatur als T_i zu bringen. Kamerlingh-Onnes[1]) nahm sich daher vor, bei der Verflüssigung von Helium das Gas zunächst unter die Temperatur des „Boylepunktes" zu bringen, dies ist diejenige Temperatur, bei der für das komprimierte Gas die Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz verschwinden; bei Vernachlässigung von höheren Potenzen von $\frac{1}{v}$ wird also die Temperatur T_B des Boylepunktes gegeben durch $RT_Bb - a = 0$, sie ist also halb so groß wie die des Inversionspunktes und liegt ebenso wie diese noch weit oberhalb T_K.

Es entstand nun aber die Frage: kann man die Temperatur T_B mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln überhaupt erreichen? Die größte Abkühlung des Gases kann durch flüssigen Wasserstoff erzielt werden, der unter vermindertem Druck siedet und die kleinste Temperatur, die so erreicht werden kann, ist 14^0 bis 15^0 abs., da bei dieser Temperatur der Wasserstoff erstarrt. Allerdings würden sich noch tiefere Kältegrade durch festen Wasserstoff erzeugen lassen, aber hierdurch werden neue Komplikationen hervorgerufen, die sich zurzeit wohl kaum überwinden lassen. Die Verflüssigung von Helium hat somit nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn seine Inversionstemperatur oder besser, wenn sein Boylepunkt oberhalb 15^0 liegt.

Zur Entscheidung dieser Frage bestimmte Kamerlingh-Onnes, bevor er an die Verflüssigung von Helium heranging, die Isothermen dieses Stoffes. Hieraus ergeben sich die Größen a und b der van der Waalsschen Gleichung sowie die Temperatur T_B des Boylepunktes und die kritischen Größen. In dieser Weise zeigte es sich, daß T_B oberhalb 15^0 liegt und damit war die Frage, wie man bei der Verflüssigung von Helium zu verfahren habe, wenigstens prinzipiell entschieden.

Das Helium, das Kamerlingh-Onnes bei seinen Untersuchungen benutzte, wurde aus

1) K. Olszewski, Ann. d. Phys. **17**, 994, 1905.

2) J. Dewar, Ann. Chimie et de Phys. **14**, 145, 1898; **23**, 423, 1901; Chem. News **84**, 49, 1901; Compt. Rend. **139**, 421, 1904.

3) Travers u. Jaquerod, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 435: 1903.

4) Für eine genauere Berechnung wäre es nötig, diesen Wert mittels der verbesserten van der Waalsschen Gleichung abzuleiten, dies ist jedoch für das Folgende ohne Belang.

1) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. from the physical laboratory Leiden, Nr. 108.

Monazitsand gewonnen und sorgfältig gereinigt. 1907 war die Bestimmung der Isothermen beendet, welche zwischen den Temperaturen 100° und —259° vorgenommen wurde[1]). Es ergab sich aus den Isothermen zwischen 100° und —217°, daß T_K etwa zwischen 5° und 6° abs. liegt und für T_E fand man etwa 23° abs. Allerdings waren diese Schlüsse keine ganz sichern, da sich aus den zu tieferen Temperaturen gehörigen Isothermen etwas kleinere Werte für T_K und T_E berechneten.

Die Dimensionen des bei der Verflüssigung von Helium benutzten Apparates sind zwar bis zu einem gewissen Grade willkürlich, aber wenn man von vornherein wüßte, daß ein bestimmt eingerichteter Apparat für den angegebenen Zweck besonders gut geeignet ist, so wäre es nicht ratsam, dem wirklichen Apparat sehr abweichende Dimensionen zu geben. Kamerlingh-Onnes benutzte nun die Erfahrungen, die bei der Verflüssigung von Wasserstoff gemacht sind, und berechnete auf Grund des Gesetzes der korrespondierenden Zustände die Dimensionen des Apparates zur Verflüssigung von Helium aus dem bei Wasserstoff angewandten Einrichtungen. Auch wenn — was wahrscheinlich der Fall ist — Helium und Wasserstoff nicht, wenigstens nicht mit großer Annäherung korrespondieren, so kann man trotzdem in der angegebenen Weise verfahren, da es nur auf die ungefähren Dimensionen ankommt. Natürlich ist dabei vorausgesetzt, daß der ganze Prozeß zur Verflüssigung beider Substanzen ein entsprechender ist.

In dem Teil des Apparates, in dem die eigentliche Verflüssigung vor sich ging, und der kurzweg als Verflüssiger bezeichnet werden soll, befand sich die Regeneratorspirale, durch die das komprimierte Helium strömte, hierbei wurde es an einer bestimmten Stelle dem Joule-Kelvin-Effekt unterworfen. Bevor dies geschah, wurde es durch flüssigen Wasserstoff gekühlt, der sich im oberen Teil des Verflüssigers befand, und unter einem Druck von 6 cm siedete, während seine Temperatur 15° abs. war. Der flüssige Wasserstoff befand sich ursprünglich in einem neben dem Verflüssiger aufgestellten Dewarschen Gefäß A, aus dem er zur rechten Zeit durch Druck in den betreffenden Teil des Verflüssigers übergeführt wurde etwa in der Weise, die bei Siphonflaschen zur Anwendung kommt. Das Gefäß A mit flüssigem Wasserstoff stand in einem weiteren Dewarschen Gefäß B, das flüssige Luft enthielt. Um die Flüssigkeiten sehen zu können, war A unversilbert, B war zwar versilbert, aber ein Streifen war zur Durchsicht freigelassen.

Der mittlere und untere Teil des Verflüssigers mit der Regeneratorspirale stand im oberen Teil einer Dewarschen Flasche C, auf deren Boden sich schließlich das flüssige Helium ansammelte. Zur Messung der Temperatur des Heliums war in C ein Heliumthermometer angebracht. Damit sich das kondensierte Helium möglichst lange im flüssigen Zustand hielt, war das Gefäß C in ein weiteres Gefäß D mit flüssigem Wasserstoff gestellt, dieses wiederum stand in einem mit flüssiger Luft gefüllten Gefäß E, das sich in einem noch weiteren Gefäß F befand, das Alkohol enthielt. Die Gläser C, D, E waren Dewarsche Flaschen, die ebenso wie das gewöhnliche Glasgefäß F nicht versilbert waren, so daß man das flüssige Helium sehen konnte.

Natürlich wurde das Helium in beständiger Zirkulation gehalten und dabei immer von neuem auf den anfänglichen Druck von 100 Atmosphären komprimiert. Dies Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis sich schließlich mehr als 60 cm³ flüssiges Helium gebildet hatten.

Der Siedepunkt von Helium bei Atmosphärendruck ist nach dem Heliumthermometer 4,3° abs., wird diese Zahl wegen der Abweichungen der Thermometersubstanz vom Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz korrigiert, so ergibt sich 4,5° statt 4,3°. Als der Druck des flüssigen Heliums bis auf etwa 0,7 cm vermindert wurde, gelang es nicht die Substanz in den festen Zustand überzuführen, die zu diesem Druck zugehörige Temperatur — die tiefste, welche bis jetzt erreicht ist — wurde nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände auf etwa 3° abs. geschätzt. Die Dichte vom flüssigen Helium betrug 0,15.

Wir müssen nun noch eine merkwürdige Eigenschaft erwähnen, die bei einem Gemisch von Helium und Wasserstoff von Kamerlingh-Onnes[1]) kürzlich entdeckt ist, die aber auf Grund der van der Waalsschen Theorie binärer Gemische[2]) ihre Erklärung findet. In einem Glasrohr befand sich ein Gemisch von einem Teil Helium und sechs Teilen Wasserstoff, durch Zusammendrücken war es teilweise kondensiert, natürlich war hierbei die Konzentration der beiden Phasen nicht die gleiche, vielmehr bestand die Gasphase vorwiegend aus Helium, während die Flüssigkeit größtenteils durch Wasserstoff gebildet wurde. Zur Erzielung der nötigen tiefen Temperatur stand das Gefäß in flüssigem Wasserstoff. War der Druck, unter

1) Die Ermittlung der Isothermen wird beschrieben in Comm. from the phys. Lab. Leiden, Nr. 102; auf S. 4, Anm., weist Kammerlingh-Onnes auf gewisse Unterschiede hin, die seine Resultate mit denen zeigen, die Ramsay und Travers (Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 641, 1901) für Helium erhielten.

1) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. from the phys. Lab. Leiden, Nr. 96a.

2) J. D. van der Waals, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, II. Teil.

dem das Gemisch stand, kleiner als 49 Atmosphären, so lag die Flüssigkeit im unteren Teil des Glasrohres, die Gasphase war oben. Als aber der Druck auf 49 Atmosphären stieg, sank das Gas wie Wasser durch Öl hindurch und blieb als große Blase auf dem Boden liegen. Der Druck wurde nun noch weiter erhöht bis auf 60 Atmosphären und dann bis auf 32 Atmosphären vermindert. Bei dieser Verringerung stieg die Blase wieder empor, überhaupt konnte sie durch Druckänderungen in der angegebenen Art nach Belieben zum Sinken bezw. Steigen gebracht werden.

Zur Erklärung dieser Erscheinung stützen sich Kamerlingh-Onnes und Keesom[1]) auf die van der Waalssche Theorie der binären Gemische. Um die hierbei auftretenden Erscheinungen zu behandeln, führt bekanntlich van der Waals die sogenannte ψ-Fläche ein, d. h. die Beziehung, die zwischen der freien Energie ψ des Gemisches, seinem Volumen v und seiner Konzentration x besteht, während die absolute Temperatur T als konstant angesehen wird; wir wollen im folgenden ψ und v stets auf die Masseneinheit beziehen, v ist also das spezifische Volumen, unter x ist dementsprechend die Masse des zweiten Stoffes dividiert durch die Gesamtmasse des Gemisches zu verstehen. Da $0 \leqq x \leqq 1$, so liegt die ψ-Fläche zwischen den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$.

Liegt die Temperatur T zwischen der kritischen Temperatur der zwei Komponenten, so hat im einfachsten Fall die ψ-Fläche nur eine transversale Falte. Die Projektion ihrer Binodale wird durch die in Fig. 2 gezeichnete Kurve dargestellt. Verbindet man die zusammengehörigen Berührungspunkte der Doppeltangentialebenen durch geradlinige Strecken und projiziert man diese auf die vx-Ebene, so erhält man die Linienstücke a, b, c. Der Winkel den irgendeins von ihnen mit der v-Achse bildet sei Θ. Im allgemeinen wird nun für alle Linienstücke $\Theta < \frac{\pi}{2}$ sein, unter Umständen aber kann es vorkommen, daß an einer Stelle $\Theta = \frac{\pi}{2}$ ist,

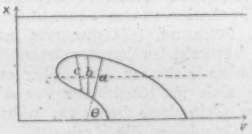


Fig. 2.

dies trifft in der Figur für b zu. Die hierzu gehörigen Phasen haben gleiche Dichten; würden sie also ihren Platz tauschen, so daß die im Gefäß zuunterst liegende zuoberst kommt und umgekehrt, so würde dadurch das Gleichgewicht nicht gestört. Bei den zu a gehörigen Phasen liegt im Glasrohr das Gas oben, die Flüssigkeit unten, während bei dem c entsprechenden Gleichgewicht umgekehrt die Flüssigkeit sich oben und das Gas sich unten befindet, da seine Dichte größer ist, wie aus der Figur hervorgeht.

Wir denken uns jetzt ein Gemisch, dessen Temperatur gleich der der ψ-Fläche ist und dessen Konzentration x ebenso groß wie das x der punktierten Parallelen zur v-Achse der Fig. 2 ist. Der Anfangszustand soll außerhalb des Kondensationsgebietes in der Gegend der großen Volumina liegen. Wird nun das Gemisch bei konstanter Temperatur hinreichend stark komprimiert, so tritt dabei die von Kamerlingh-Onnes beobachtete Erscheinung des Sinkens der Gasmasse in die Flüssigkeit ein. Diese Erklärungsweise ist natürlich nur dann auf Wasserstoff und Helium anwendbar, wenn hier die Bedingungen erfüllt sind, die bei den theoretischen Betrachtungen vorausgesetzt sind.

Ist die Dichte beider Phasen gleich groß, so bezeichnen Kamerlingh-Onnes und Keesom diesen Zustand als barotropischen, sie sprechen also dann von barotropischen Konzentrationen und von barotropischem Druck für die Temperatur der ψ-Fläche. Im besonderen kann es vorkommen, daß für eine bestimmte Temperatur gerade die beiden im Faltenpunkte koexistierenden Phasen sich in barotropischen Umständen befinden; dies tritt dann ein, wenn die Projektion der Tangente der Binodalen im Faltenpunkte parallel mit der x-Achse ist. Ein solcher Faltenpunkt wird als ein barotropischer bezeichnet. Unter Umständen können für dieselbe Falte (also auch für dieselbe Temperatur) zwei barotropische Tangenten existieren, also zwei Tangenten, von denen jede durch zwei Punkte geht, die koexistierenden Phasen von gleicher Dichte entsprechen.

Bei ihren weiteren Untersuchungen betrachten Kamerlingh-Onnes und Keesom[1]) solche Beziehungen, die bei einem Gemisch von Helium und Wasserstoff wenigstens in qualitativer Hinsicht erfüllt sein dürften. Das Charakteristische hierbei ist, daß die kritische Temperatur T_{K_2} des zweiten Stoffes, der mit Helium identifiziert wird, sehr klein ist. Es wird daher zunächst angenommen, daß $T_{K_2} = 0$ ist, allerdings werden die hierdurch bedingten Verhältnisse auch in qualitativer Hinsicht nicht durchweg überein-

1) H. Kamerlingh-Onnes u. W. H. Keesom, Comm. from the phys. Lab. Leiden, Nr. 96b u. 96c.

1) H. Kamerlingh-Onnes u. W. H. Keesom, Comm. from the phys. Lab. Leiden, Suppl. Nr. 15 u. Suppl. Nr. 16.

stimmen mit denen, die bei Helium und Wasserstoff bestehen, weil in Wirklichkeit die kritische Temperatur von Helium nicht verschwindend klein ist im Vergleich zu der des anderen Stoffs. Es ist für $T_{K_2} = 0$ in der van der Waalsschen Gleichung des Gemisches

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

wobei

$$a = a_{11}(1-x)^2 + 2a_{12}(1-x)x + a_{22}x^2$$
$$b = b_{11}(1-x)^2 + 2b_{12}(1-x)x + b_{22}x^2$$

ist, die Kohäsionskonstante a_{22} der Moleküle des zweiten Stoffes gleich Null, da sie ja proportional T_{K_2} ist. Von den analogen Größen a_{11} und a_{12}, die von der Attraktion der Moleküle des ersten Stoffes unter sich, bezw. von der gegenseitigen Anziehung beider Substanzen herrühren, ist auch $a_{12} = 0$ zu setzen, da $a_{12} = \sqrt{a_{11}\,a_{22}}$ angenommen wird. Da für b_{12} der Ansatz gemacht wird $b_{12} = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22})$, so ergibt sich:

$$b = b_{11}(1-x) + b_{22}x.$$

$\frac{b_{22}}{b_{11}}$ wird gleich $\frac{1}{4}$ gesetzt, außerdem wird vorgesetzt, daß das Molekulargewicht des zweiten Stoffes zu dem des ersten sich wie 2 : 1 verhält. Unter diesen Bedingungen diskutieren Kamerlingh-Onnes und Keesom die Gestalt der ψ-Fläche und zwar für verschiedene Temperaturen T.

Setzt man zur Abkürzung $\frac{T}{T_{K_1}} = \tau$ (T_{K_1} = kritische Temperatur der ersten Substanz), so finden sie, daß ein Faltenpunkt für $v = b = b_{11}(1-x) + b_{22}x$ erscheint, falls $\tau = 1{,}30$ ist (s. Fig. 3, in der für verschiedene Werte von τ die zugehörige Spinodalkurve gezeichnet ist). Wird τ kleiner und kleiner, so breitet sich die Falte auf der ψ-Fläche mehr und mehr aus. Für $\tau = 1$ erstreckt sie sich bis zum kritischen Punkt K_1 des ersten Stoffes, in der Figur ist auch eine Lage der Falte für $\tau < 1$ angegeben. Ist $\tau > 1$, so stellen zwei, koexistierenden Phasen entsprechende Punkte A und B, welche natürlich zur Binodalkurve, nicht zur Spinodalkurve gehören, das Gleichgewicht von zwei Gasphasen dar, wir haben es also mit einer Gas-Gasfalte zu tun. Daß diese Benennung angebracht ist, geht schon daraus hervor, daß, wenn man für A oder B die reduzierte Temperatur t berechnet, und zwar mittels der kritischen Temperatur des homogenen Gemisches, dessen Konzentration gleich A bezw. gleich B ist, man für t im allgemeinen einen sehr hohen Wert erhält. Die Bezeichnungsweise Gas-Gasfalte wird von den Verfassern noch in anderer Weise gerechtfertigt, wir verweisen dazu auf die Originalarbeit. Beobachtet ist die Koexistenz zweier Gasphasen noch nicht.

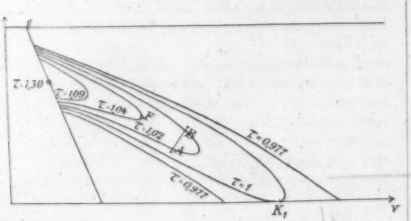


Fig. 3.

Auch in den eben betrachteten Falten können barotropische Erscheinungen auftreten. Der Faltenpunkt F für $\tau = 1{,}04$ ist ein barotropischer, da für ihn die Projektion der Tangente auf die vx-Ebene parallel der x-Achse ist. Fassen wir nun eine Falte, deren τ zwischen 1,04 und 1 liegt, näher ins Auge; die Tangente im Faltenpunkte bildet mit der positiven Richtung der v-Achse einen Winkel zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$, andererseits fällt bei der nämlichen Falte die Projektion der Verbindungslinie entsprechender Berührungspunkte an der Stelle $v = b = b_{11}(1-x) + b_{22}x$ mit der Geraden $v = b$ zusammen, welche mit der v-Achse einen Winkel zwischen $\frac{\pi}{2}$ und π bildet. Es muß folglich dazwischen eine Stelle geben, wo koexistierende Phasen gleiche Dichte haben, wir haben es hier mit barotropischen Zuständen zu tun, diese treten in Fig. 3 bei jeder Falte auf, falls nur $1{,}04 > \tau > 1$ ist. Die hier betrachteten barotropischen Zustände unterscheiden sich von den früher erwähnten, da diese sich auf Koexistenz von einer Gas- und Flüssigkeitsphase bezogen, während hier von zwei Gasphasen die Rede ist.

Kamerlingh-Onnes und Keesom behandeln auch den Fall, wo a_{22} nicht gleich Null ist, wir wollen jedoch hierauf nicht weiter eingehen, sondern verweisen auf die Originalarbeit. Es sei nur bemerkt, daß für $a_{22} \neq 0$ barotropische Erscheinungen zwischen Flüssigkeit und Gas wie in Fig. 2 auftreten können.

Wenn wir zum Schluß einen Rückblick auf die vorangehenden Betrachtungen werfen, so erkennen wir, daß die Theorie die Beobachtungen wenigstens im großen und ganzen gut zu erklären vermag, im einzelnen ist freilich noch manches zu erledigen. Bei vielen Experimenten, wie z. B. bei der Verflüssigung von Helium, bei der Untersuchung der barotropischen Erscheinungen spielte die Theorie eine

führende Rolle. Die Grundlagen der kinetischen Theorie haben sich überall vortrefflich bewährt, andererseits aber ist auch die van der Waalssche Theorie der Gemische längst ein unentbehrliches Hilfsmittel für jeden geworden, der auf diesem Gebiete arbeiten will.

Tübingen, den 19. Juni 1909.

(Eingegangen 23. Juni 1909.)

BESPRECHUNGEN.

E. von Lommel, Lehrbuch der Experimentalphysik. Vierzehnte bis sechzehnte neubearbeitete Auflage herausgegeben von Prof. Dr. Walter König. gr. 8. X u. 631 S. mit 438 Figuren im Text und einer Spektraltafel. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1908. M. 6,60, gebunden M. 7,50

Für die Beliebtheit des Lommelschen Lehrbuches spricht schon zur Genüge der Umstand, daß in den 15 Jahren seit seinem ersten Erscheinen (1893) bereits sechzehn Auflagen erforderlich geworden sind. Solcher Beliebtheit erfreut sich das Buch mit Recht, denn es verbindet mit Reichhaltigkeit und Vollständigkeit eine hervorragende Übersichtlichkeit und eine seltene Klarheit der Darstellung. Die Sprache des Verfassers erhebt sich stellenweise geradezu zu dichterischem Schwunge. — Seit dem Tode Lommels erscheint das Buch in Walter Königs glücklicher Bearbeitung; die neuen Auflagen entsprechen daher stets dem derzeitigen Stande der Forschung. Zweifellos wird das Buch auch in der jetzt vorliegenden Auflage seinen Siegeszug fortsetzen.

Max Iklé.

Curt Grimm, Die chemischen Stromquellen der Elektrizität. 8. XII u. 211 S. Mit 109 Abbildungen im Text. — München und Berlin, R. Oldenbourg. 1908. (Die Schwachstromtechnik in Einzeldarstellungen, herausgegeben von J. Baumann und Dr. L. Rellstab. Band IV.)

Das vorliegende Buch enthält eine eingehende Besprechung der primären Elemente und der Akkumulatoren in ihren verschiedenen Systemen und Ausführungsformen und wird für den Spezialforscher auf diesem Gebiete ein wertvolles Nachschlagewerk abgeben.

Max Iklé.

A. Kalähne, Die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Elektrizität und ihre Anwendungen, gemeinverständlich dargestellt. 8. VIII u. 284 S. Leipzig, Quelle & Meyer. 1908. M. 4,40, geb. M. 4,80.

Die modernen Anwendungen der Elektrizität bilden einen wichtigen Faktor in unserem Kulturleben. Da kann es nicht Wunder nehmen, wenn in weitesten Kreisen der Wunsch rege wird, sich über die diesen Errungenschaften zugrunde liegenden Prinzipien zu unterrichten. Für solche Kreise ist Kalähnes Buch „Die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Elektrizität und ihre Anwendungen" bestimmt. Es soll dem Gebildeten helfen, die Kenntnisse aus der Elektrizitätslehre, die ihm die Schule übermittelt hat, zu erweitern, zu vervollständigen, gegebenenfalls auch zu modernisieren. Zu diesem Zwecke hat Herr Kalähne sich im allgemeinen einer elementaren Darstellungsweise bedient. Um aber auch weitergehenden Ansprüchen zu genügen, sind auch einzelne theoretische Paragraphen eingefügt worden, die indessen von Nichtinteressenten übergangen werden können. Allen denen, die sich über den heutigen Stand der Forschung auf dem Gebiete der Elektrizität durch eine anregende Lektüre unterrichten wollen, sei dieses Buch angelegentlichst empfohlen. Dem Physiker wird die Lektüre einige angenehme Stunden bereiten.

Max Iklé.

O. D. Chwolson, Traité de Physique. Ouvrage traduit sur les éditions Russe et Allemande par E. Davaux. Édition revue et considérablement augmentée par l'auteur, suivie de notes sur la physique théorique par E. Cosserat et F. Cosserat. Avec une Préface de E. H. Amagat. 8. Tome premier, Quatrième Fascicule: Acoustique. Avec 87 figures dans le texte. VII u. 220 S. Paris, A. Hermann. 1908. 8 Frcs.

Gelegentlich der Besprechung früher erschienener Hefte dieser französischen Ausgabe des schönen Lehrbuches von Chwolson (s. diese Zeitschr. **8**, 159, 663, 1907) habe ich darauf hingewiesen, daß diese Ausgabe für den deutschen Leser weniger Bedeutung haben kann. Inzwischen ist nun die deutsche Ausgabe bis auf einen noch fehlenden Halbband vervollständigt worden; es liegt also noch weniger Grund vor, uns des französischen Textes zu bedienen. — Ich möchte nur noch kurz auf die der vorliegenden Lieferung beigegebene Vorrede von Amagat hinweisen, welche die großen Vorzüge des Chwolsonschen Werkes in das hellste Licht rückt.

Max Iklé.

A. Eckardt, Die Gasmaschine, insonderheit die Viertakt-Gasmaschine. Ihre Untersuchung auf Wirtschaftlichkeit und Leistung und Beschreibung der dazu nötigen Instrumente. gr. 8. VIII u. 79 S. mit 63 Abbildungen im Text u. auf 2 Tafeln. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1908. M. 2.50

Die lesenswerte Schrift ist bestimmt für den praktischen Gebrauch des Ingenieurs, der mit der Untersuchung und Bewertung von Gaskraftanlagen zu tun hat, dann aber auch für den nichtfachmännischen Besitzer solcher Anlagen zur Orientierung. Diesem doppelten Zweck ist in klarer und eingehender Weise Rechnung getragen einerseits durch ausführliche Besprechung der verschiedenen Meßinstrumente und ihrer Handhabung, wobei besonders die zahlreichen praktischen Winke vielen willkommen sein dürften, dann aber auch durch eine knappe, aber verständliche Darlegung der für die Beurteilung wichtigen Betriebseigenschaften, Abnahmeversuche und deren Ergebnisse. Aus dem Inhalte seien besonders hervorgehoben: Indikator und Antrieb desselben, Lesen von Diagrammen, Bremsen, Erörterung der verschiedenen „Wirkungsgrade", Verbrauchsmessungen von Brennstoff und Kühlwasser, Regelung der Gasmaschinen, sowie eine kurze und dabei erschöpfende Beschreibung verschiedener Sauggas-Generatorsysteme. In Anbetracht der Fülle des Gebotenen und der vorzüglichen Ausstattung muß der Preis des Büchleins als ein niedriger bezeichnet werden. A. Pröll.

Otto Fischer, Theoretische Grundlagen für eine Mechanik der lebenden Körper. Mit speziellen Anwendungen auf den Menschen sowie auf einige Bewegungsvorgänge an Maschinen. (B. G. Teubners Lehrbücher der math. Wissenschaften XXII.) gr. 8. X u. 372 S. mit 67 Figuren und 4 Tafeln. Leipzig, B. G. Teubner. 1906. Gebunden M. 14.—

Der Verfasser dieses Buches hat es bekanntlich zu seinem Lebenswerke gemacht, die Bewegungszustände des menschlichen und tierischen Körpers zu untersuchen. Dabei tritt meistens der Fall auf, daß von mehreren ein System bildenden Körpern jeder vorhergehende mit jedem nachfolgenden durch ein Gelenk verbunden ist. Das vorliegende Buch gibt eine zusammenfassende Darstellung über die Kinetik solcher Gelenksysteme und wendet die errungenen Resultate auf eine Reihe von Bewegungsvorgängen des Menschen an. Daß das Buch in erster Linie nicht für Mathematiker, sondern für Naturforscher im weitesten Sinne des Wortes geschrieben ist, werden sicher alle beteiligten Kreisen dankbar begrüßen. Die Darstellung ist überall klar und durchsichtig, vermeidet aber in glücklicher Weise eine langweilige Breite; die Resultate werden sicherlich auch viele Physiker interessieren. Cl. Schaefer.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Ingenieur Matschoß für Entwickelungsgeschichte der Maschinentechnik, an der Universität München Dr. Max Laue für theoretische Physik, an der Universität Leipzig Dr. Percy Waentig für Chemie.

Ernannt: Der Observator am Observatorium des Meteorologischen Instituts zu Potsdam Professor Dr. Theodor Arends zum Abteilungsvorsteher, der Hilfsarbeiter an demselben Institut Dr. Alfred Nippoldt zum Observator ebenda, der Physiker Dr. Karl Luyken zum Mitglied des Patentamts und Kaiserlichen Regierungsrat in Berlin, Professor Dr. H. A. Wilson vom Kings-College in London zum ord. Professor der Physik an der Mc Gill-University in Montreal, Dr. Bouzat zum Professor der Chemie an der Universität zu Rennes, der Ingenieur Hermann Nieten zum etatsmäßigen Professor für Maschinenkonstruktionslehre und für Hebemaschinen an der Technischen Hochschule Aachen, der a. o. Professor an der Universität Würzburg Dr. Eduard von Weber zum ord. Professor der Mathematik ebendaselbst.

Berufen: Der a. o. Professor der Mathematik und Astronomie an der Universität Königsberg Dr. Fritz Cohn als Direktor des astronomischen Recheninstituts an der Universität Berlin, der a. o. Professor an der Universität Wien Dr. Anton Lampa zum ord. Professor der Physik an der deutschen Universität Prag.

Verliehen: Dem früheren ord. Professor des Maschinenbaues an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Karl Keller der Titel eines Geheimen Rates.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Mathematik an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Anton Grünwald, der o. Professor der Mathematik an der Universität Würzburg Geh. Hofrat Dr. Friedrich Prym.

Gestorben: Der Privatdozent der Physik Dr. W. Ritz in Göttingen, der Privatdozent für praktische Elektrometallurgie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Berlin Dr. Oskar Frölich, der Astronom Simon Newcomb in Washington.

Gesuche.

Promovierter Physiker,

längere Zeit wissenschaftlich tätig, sucht Stellung als Assistent an Universität oder technischer Hochschule. Gefl. Offerten unter **S. H. # 299** an die Expedition dieser Zeitschrift.

Promovierter Physiker,

$1^1/_2$ Jahr 1. Assistent an Universität, sucht Stellung zum 1. Oktober d. J. Gefl. Offerten unter **S. H. # 300** an die Expedition dieser Zeitschrift.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

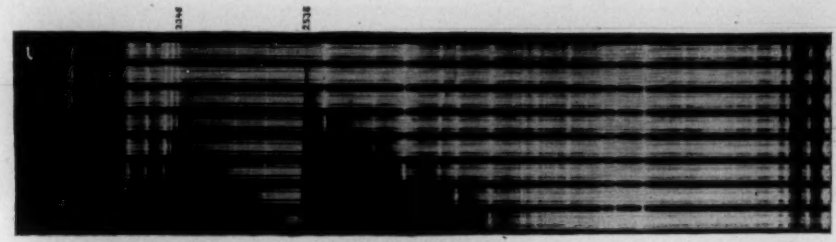


Fig. 1.

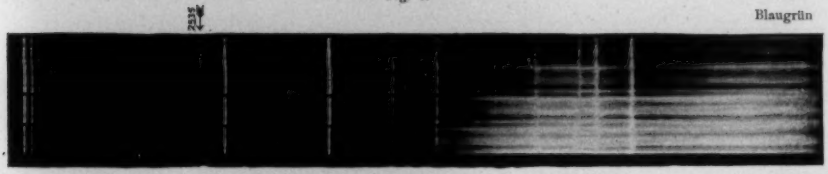


Fig. 6.

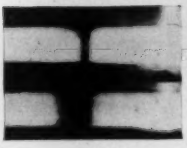


Fig. 5.

In Luft Im Vakuum

Fig. 7.

Fig. 11.

Fig. 8.

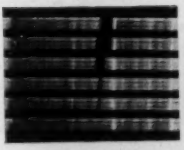


Fig. 3.

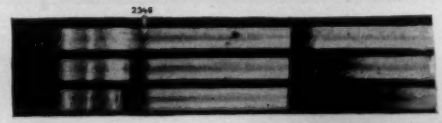


Fig. 2.

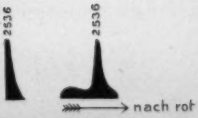


Fig. 4.

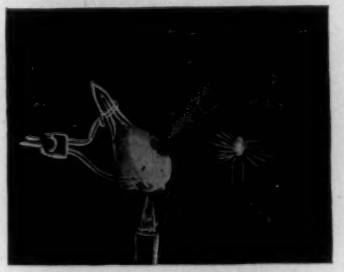


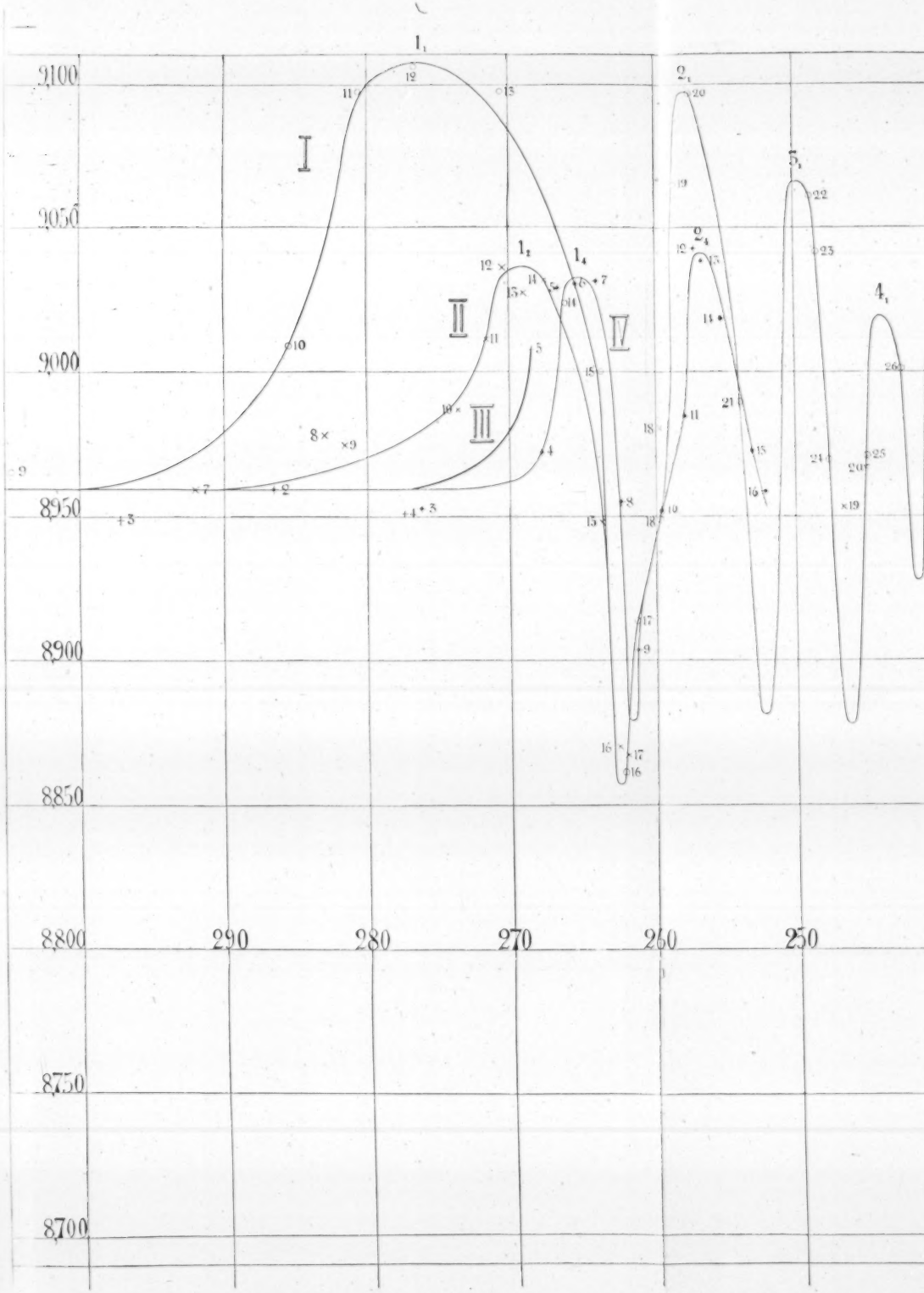
Fig. 9.

Fig. 10.

R. W. Wood, Die Absorption, Fluoreszenz, magnetische Rotation und anomale Dispersion des Quecksilberdampfes.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

BERLIN LIBRARY



A. R. Colley, Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Have other vols